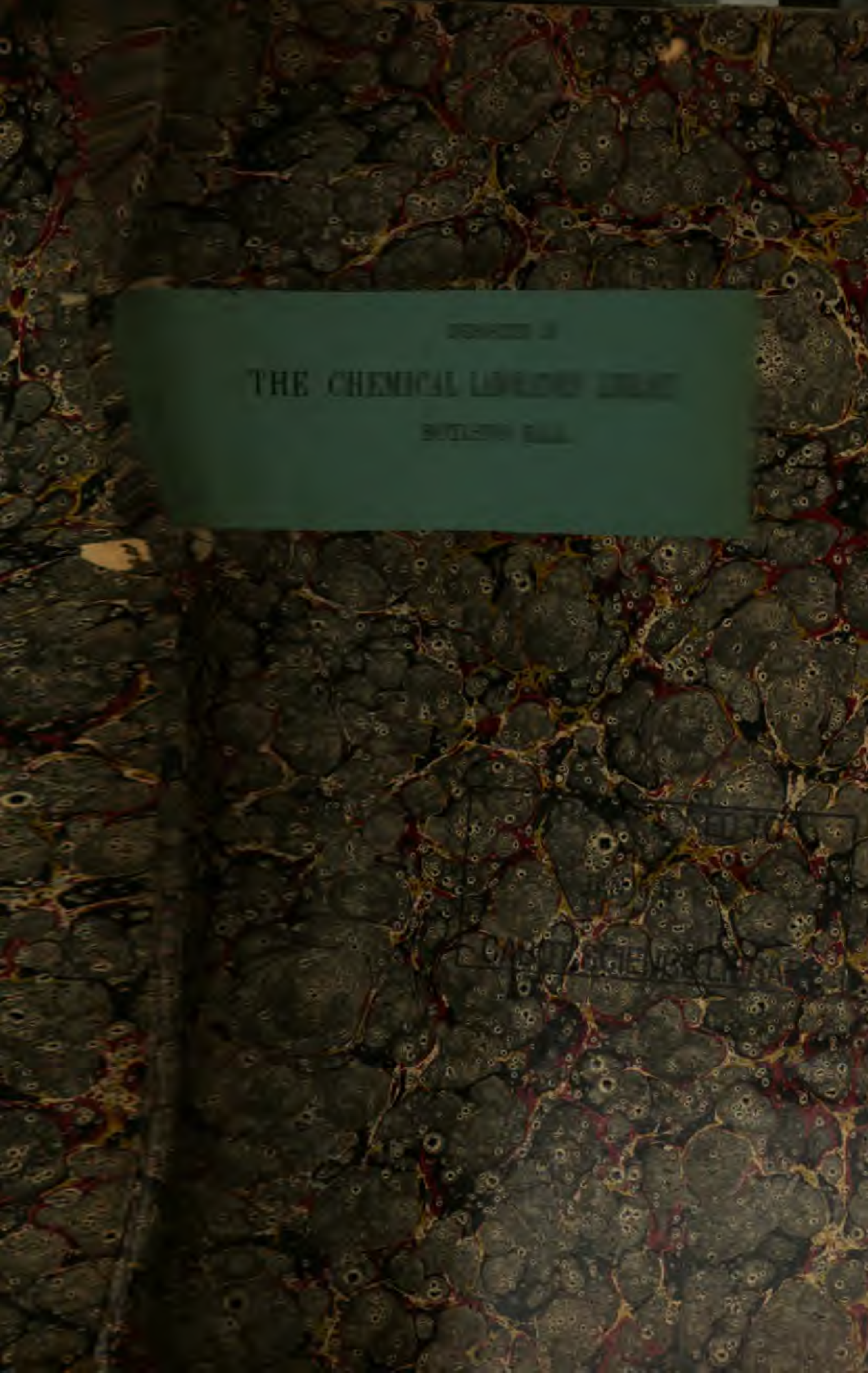
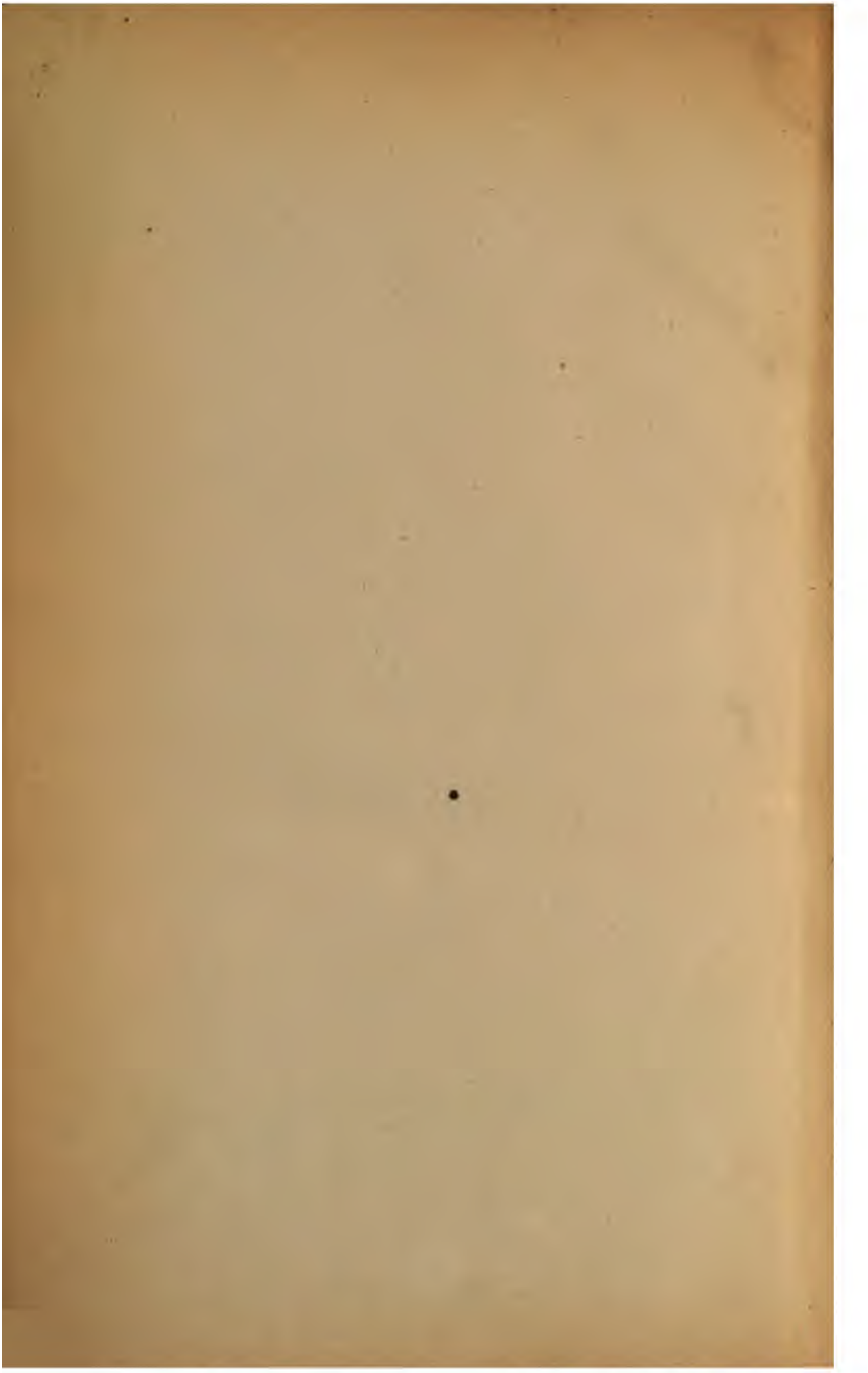
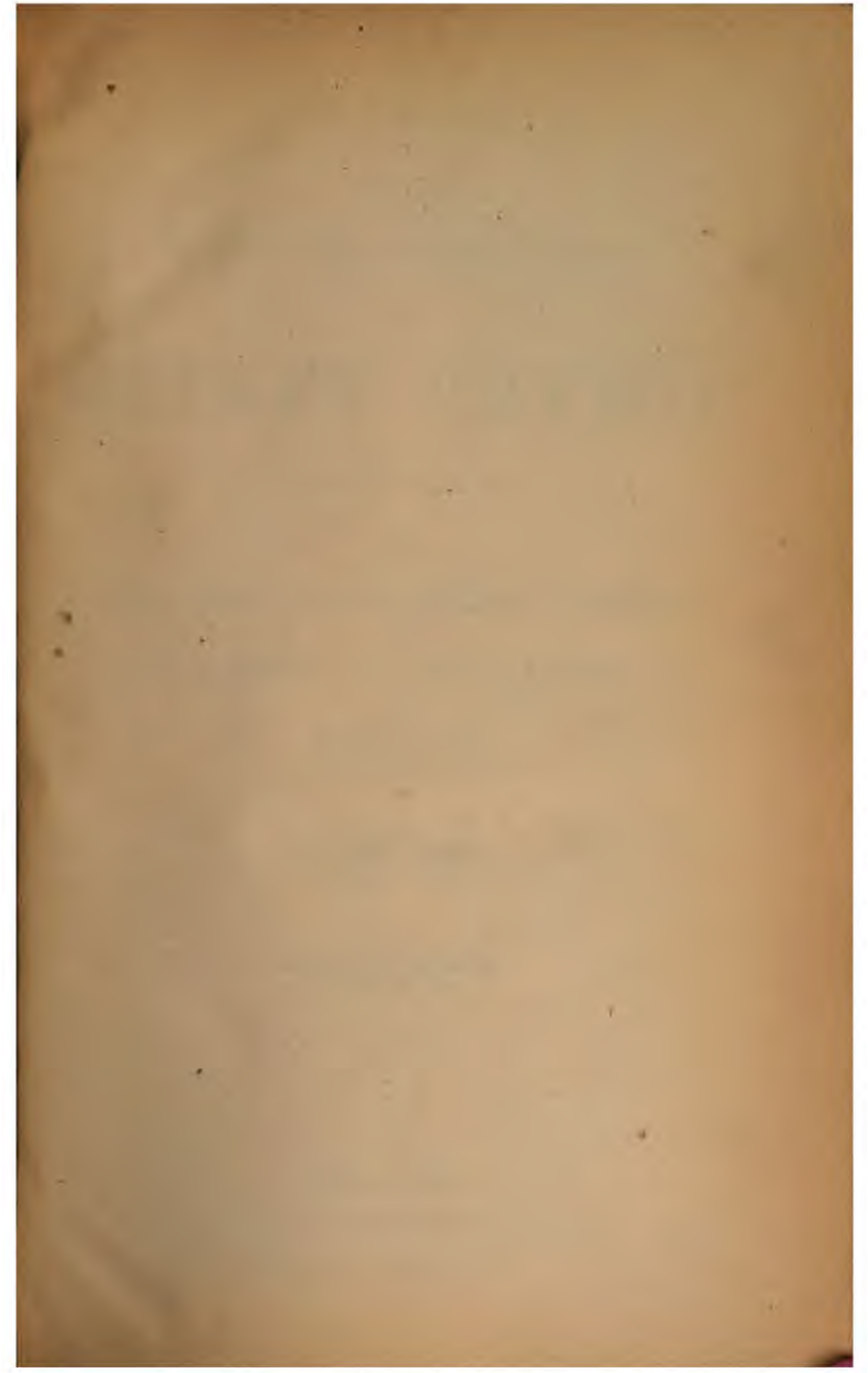
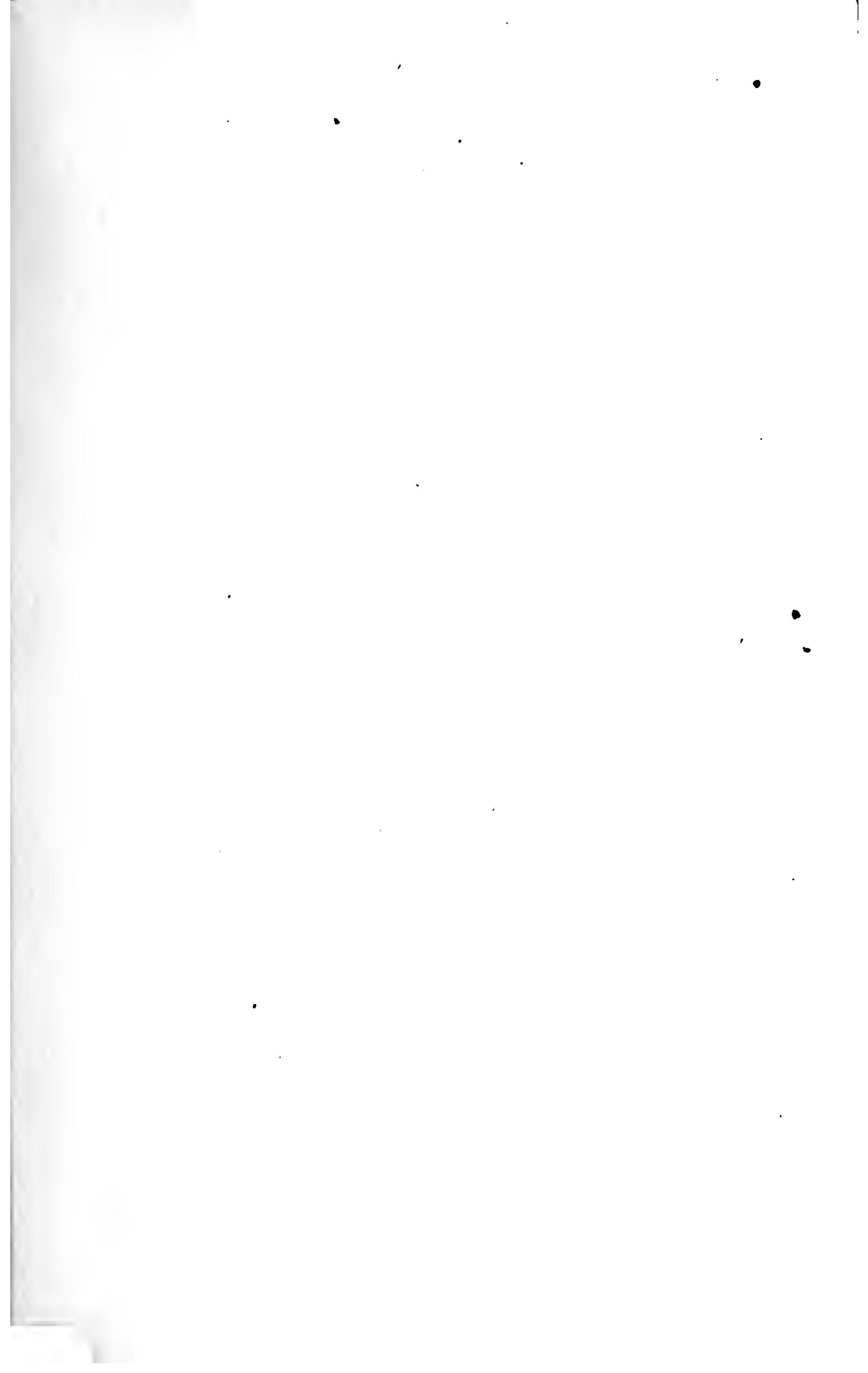

Bd. Jan., 1879.
PER 4415
SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE
BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
NATHANIEL I. BOWDITCH,
OF BOSTON,
(Class of 1822,)
31 Aug. — 2 Dec., 1878.


THE CHEMICAL







Jahresbericht

über die

Fortschritte auf dem Gebiete

der

REINEN CHEMIE

bearbeitet im Verein

mit

Dr. **Rich. Anschütz** Bonn Prof. Dr. **Karl Heumann** Zürich Dr. **Otto Hehner** London

Dr. **L. Medicus** Würzburg Prof. Dr. **Ira Remsen** Baltimore,

und herausgegeben

von

Dr. **Wilh. Städel,**

Professor der Chemie an der Universität Tübingen.

Fünfter Jahrgang.
Bericht für 1877.

Tübingen, 1878.

Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung.

Ausgegeben im October 1878.

Druck von H. Laupp in Tübingen.

Für den vorliegenden Bericht haben bearbeitet:

Unorganische Chemie: Prof. Dr. Karl Heumann.

Organische Chemie: Dr. Lud. Medicus (Amine, Phosphine, Amide, Amidosäuren, Cyanverbindungen, Kohlensäureamide, Harnsäuregruppe, Pflanzen- und Thierstoffe), Dr. R. Anschütz (aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenole), Prof. Dr. Th. Zincke (Ortsbestimmung der substituirenden Gruppen in den Benzolderivaten), Prof. Dr. W. Städel (den Rest der organischen Chemie).

Theroretische und physikalische Chemie: Prof. Dr. W. Städel. Prof. Dr. Ira Remsen, sandte Auszüge aus amerikanischen Zeitschriften und Dr. Otto Hehner, Berichte über die Verhandlungen und Vorträge in der Chemical Society of London.

Bei der Bearbeitung einiger Referate wurde der Herausgeber unterstützt durch Herrn Gustav Damm, stud. chem. in Tübingen.

Tübingen, August 1878.



Inhaltsverzeichniss.



Verzeichniss der im Jahresbericht für reine Chemie (V. Jahrgang) berücksichtigten Zeitschriften.

	Zeitschrift	Abkürzungen in den Citaten.
1)	The American Chemist edited by Chas. F. and W. H. Chandler. — New York, Bd. 9. 10	Americ. Ch.
2)	Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von Fr. Wöhler, H. Kopp, A. W. Hofmann, A. Kekulé E. Erlenmeyer und J. Volhard. — Leipzig und Heidelberg. Bd. 184 (Heft 3) 185. 186. 187. 188. 189 . . .	Ann. Ch.
3)	Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Bousingault, Regnault, Wurtz, Bertin. — Paris, Serie [5] Bd. 10. 11. 12	Ann. chim. phys.
4)	Archiv der Pharmacie von E. Reichardt. — Halle a. S. Serie [3] Bd. 10. 11	Arch. Pharm.
5)	Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle période. — Genève. Bd. 58. 59. 60	Arch. sc. ph. nat.
6)	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin — Berlin. Bd. 10	Berl. Ber.
7)	Bulletins de l'Académie royale des sciences, des lettres et des beaux arts de Belgique. — Serie [2] Bd. 43. 44.	Bull. Acad. Belg.
8)	Bulletin de la société chimique de Paris. — Paris. Bd. 27. 28	Bull. soc. chim.
9)	Chemisches Centralblatt von R. Arendt. — Leipzig. Jahrgang 1877	C.Bl.
10)	Chemical News, edited by W. Crookes. — London. Bd. 35. 36	Ch. News.
11)	The Journal of the Chemical Society of London. — Serie 1877. Bd. 1. 2	Ch. Soc. J.
12)	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. — Paris. Bd. 84. 85	Compt. rend.
13)	Polytechnisches Journal von E. M. Dingler. — Augsburg. Bd. 223. 224. 225. 226	Dingl. pol. J.
14)	Gazzetta chimica italiana. — Palermo. Bd. 7	Gaz. ch. it.
15)	Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaften, herausgegeben von der medicinisch naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig. Bd. 11. (Heft 1. 2.)	Jen. Zeitschr.
16)	Journal für practische Chemie, herausgegeben von H. Kolbe. — Leipzig. Bd. 15. 16	J. pr. Ch.
17)	Le moniteur scientifique, Journal des sciences pures et appliquées, par le Dr. Quesneville. — Paris. Serie [3] Bd. 7	Monit. scient.

18)	Sitzungsberichte der Kgl. Academie zu München. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse. Jahrgang 1876 (Heft 3) 1877 (Heft 1. 2)	Münch. Ber.
19)	Pharmaceutische Zeitschrift für Russland, redigirt von Ed. Rennard. — St. Petersburg . Bd. 16.	Pharm. Z. Russl.
20)	The London, Edinburgh & Dublin Philosophical Magazine & Journal of Science; conducted by R. Kane und W. Francis. — London. Serie [5] Bd. 3. 4.	Phil. Mag.
21)	Annalen der Physik und Chemie; von J. C. Poggendorf. — Leipzig. Bd. 160. Serie [2] Bd. 1. 2. Ergb. 8 (Heft 2. 3.)	Pogg. Ann.
22)	Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben unter Mitwirkung bedeutender Physiker von J. C. Poggendorff. Leipzig. Bd. 1	Pogg. Beibl.
23)	Procedings of the Royal Society of London. — London. Bd. 25 Nr. 176—178; Bd. 26 Nr. 179—183	R. Soc. Proc.
24)	American Journal of Sciences and Arts; conducted by B. Sillimann u. J. D. Dana. — Neu Hawen. Bd. 13. 14.	Sill. amer. J.
25)	Anzeiger der kaiserlichen Academie der Wissenschaften zu Wien. Jahrgang 1877	Wien. Anz.
26)	Sitzungsberichte der mathemathisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Akademie der Wissenschaften zu Wien. Abth. I. II. III. Hefte vom July 1876 bis Juni 1877 . .	Wien. Ber.
27)	Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden. Bd. 16	Z. anal. Ch.
28)	Zeitschrift für physiologische Chemie unter Mitwirkung vieler Chemiker herausgegeben von F. Hoppe-Seyler. — Strassburg. Bd. 1	Z. phys. Ch.
29)	Zeitschrift für Krystallographie. Herausgegeben von P. Groth. — Leipzig. Bd. 1. 2 (Heft 1)	Groth's Z.

Unorganische Chemie.

Allgemeines.

Als **Ersatz des Lakmus** eignen sich nach Trébault[1]) die Alkalisalze oder das Kalksalz der Pikraminsäure, welche für sich und in alkalischer Lösung eine rothe Farbe zeigen, in sauren Flüssigkeiten aber gelbgrüne Färbung annehmen; letztere geht bei Zusatz von Alkali wieder in Roth über. Mit der rothen Lösung bestrichene Papierstreifen können als Reagenzpapier dienen.

Fluoresceïn, welches statt des Lakmus als Indicator empfohlen wurde [2]), ist von der Frankfurter Anilinfarbenfabrik auf der Mainkur bei Frankfurt a. M. zu beziehen; gegen Einsendung von 5 Mark werden 25 gr. Fluoresceïn abgegeben [3]).

Als **Reagenz auf freie Mineralsäuren** schlug Huber[4]) eine Mischung der wässerigen Lösungen von molybdänsaurem Ammonium und Ferrocyankalium vor. Fügt man von dieser gelblichen Lösung einige Tropfen zu einer eine Spur freier Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Phosphor- oder Arsensäure, schweflige oder phosphorige Säure enthaltenden farblosen Flüssigkeit, so entsteht sofort eine röthlichgelbe, bei mehr Säure eine dunkelbraune Färbung resp. Trübung, welche durch den geringsten Ueberschuss von Alkali wieder verschwindet. Borsäure und arsenige Säure geben keine Reaction.

Löthrohrreactionen. E. J. Chapman[5]) berichtete eingehend über eine Reihe von Löthrohrreactionen; zunächst wurde das Verhalten des metallischen Thalliums vor dem Löthrohr besprochen, dann die Opalescenz, welche Silicate in Phosphorsalzperlen bewirken; weiter die Löslichkeit des Wismuthoxyds in einer Sodaperle, die Erkennung des Broms und der Carbonate durch Löthrohrreactionen. Ferner handelt die Mittheilung von der Nutzlosigkeit des Turner'schen Flusses ($KHSO^4$ und $CaFl^2$) zur Nachweisung der Borsäure durch Flammenfärbung und von dem Verhalten verschiedener

1) Pharm. Z. Russl. **16,** 82.
2) Berl. Ber. **9,** 1572.
3) Notiz aus Dingl. pol. J. **223,** 551.
4) Z. anal. Ch. **16,** 242; Pharm. Centralhalle **17,** 346.
5) Ch. News **35,** 13, 26, 36.

Legirungen vor dem Löthrohr. Ross[1]) macht einige kritische Bemerkungen zu Chapman's Abhandlung.

Metalle und Salzlösungen. A. Wagner's Versuche über den Einfluss verschiedener Salzlösungen auf Metalle, worüber früher[2]) berichtet wurde, sind auch in Monit. scient. [3], 7, 1275 mitgetheilt.

Undurchsichtigkeit weissglühender Metalle. Im Jahre 1867 wurde in einer Abhandlung der Comptes rendus mitgetheilt, dass nahezu weissglühendes Eisen durchsichtig sei, selbst bei einer Dicke von 5 mm. G. Govi[3]) zeigte jedoch durch exacte Versuche, wobei Drummond'sches Licht durch dünne weissglühende Platten von Eisen oder Platin hätte passiren sollen, dass durchaus keine Durchsichtigkeit zu bemerken ist. Die Beobachtung, dass man beim Aufschliessen von Silicaten z. B. in einem hellglühenden Platintiegel von aussen die schäumende Bewegung der Flüssigkeit durch eigenthümliche Schatten wahrnehmen kann, beruht jedenfalls auf der stellenweisen stärkeren Abkühlung des Platins.

Flüssigkeiten in Krystallhöhlungen. W. Noel Hartley[4]) berichtet über in Krystallhöhlungen eingeschlossene Flüssigkeiten. Die untersuchten Krystalle von Topas, und Gesteinsquerschnitte von Basalt, Granit, Porphyr und Syenit enthielten fast ohne Ausnahme mit Wasser theilweise gefüllte Höhlungen, manche Wasser und Kohlensäuregas.

Aufschliessung von Mineralien. Zur Aufschliessung schwer zersetzbarer Mineralien wurde vor einiger Zeit eine Mischung von Fluornatrium und saurem schwefelsaurem Kalium empfohlen. F. W. Clarke[5]) fand nun, dass das Fluornatrium durch Chlornatrium mit gutem Erfolg ersetzt werden kann.

Metalloïde.

Wasserstoff. Verdichtung desselben. Wasserstoffgas wurde von L. Cailletet[6]) auf dieselbe Weise zur Verdichtung gebracht, welche er für andere Gase, z. B. Sauerstoff (s. d.), angewandt hatte. Nach dem Comprimiren auf 280 Atmosphären Druck und plötzlichem Ausdehnen des Gases wurde ein augenblicklich verschwindender, äusserst feiner Nebel beobachtet, dessen Auftreten von allen Anwesenden unzweifelhaft erkannt wurde.

Berthelot machte zu der Mittheilung Cailletet's einige Be-

---

1) Ch. News **35**, 50. 99.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 1.
3) Compt. rend. **85**, 699.
4) Ch. Soc. J. März 1877.
5) Sill. Americ. J. [3] **13**, 240.
6) Compt. rend. **85**, 1270.

merkungen allgemeiner Art über die Condensationserscheinungen bei Gasen.

Verunreinigung des Gases durch Zink. Wasserstoff, welcher aus Zink und verd. Schwefelsäure entwickelt worden war, enthielt nach Leeds[1]) Zink, offenbar als Zinkwasserstoff, welcher verursachte, dass das Gas mit stark blauer Flamme brannte. Das Zink konnte in Wasser, Schwefelsäure und Salpetersäure, welche vom Gas durchstrichen waren, nachgewiesen werden.

Reinigung des Gases. Statt einer Kaliumpermanganatlösung, welche Schobig[2]) zur Reinigung des Wasserstoffgases vorgeschlagen hatte, empfehlen Aug. Varenne und Em. Hebré[3]) ein Gemisch von 100 gr. Kaliumbichromat, 1 Liter Wasser und 50 gr. conc. Schwefelsäure. Diese Flüssigkeit soll bei 20 cm. Druckhöhe das Gas von Kohlenwasserstoffen, Arsenwasserstoff etc. ebensogut befreien, wie die theurere Permanganatlösung.

Wasser. Dichtigkeitsmaximum desselben. F. Hément[4]) legte der Pariser Akademie eine Mittheilung bezüglich des Dichtigkeitsmaximums des Wassers vor. Weitere Angaben fehlen.

Ueber den Einfluss des Drucks auf die Temperatur, bei welcher das Wasser ein Dichtigkeitsmaximum zeigt, hat J. D. van der Waals[5]) Versuche angestellt, aus welchen zu ersehen ist, dass die erwähnte Temperatur bei höherem Druck eine niedrigere ist, als bei gewöhnlichem.

Constitution von Schwefelwässern. An die Mittheilung von H. Vohl[6]) über die Unmöglichkeit, dass ein Mineralwasser wie das Birresborner, welches neben kohlensauren Alkalien auch Eisenoxydul gelöst und Eisenhydroxyd suspendirt enthält, unmöglich gleichzeitig Schwefelwasserstoffgas enthalten könne, knüpft R. Fresenius[7]) widerlegende Bemerkungen, welche darauf hinausgehen, dass die Anwesenheit doppelkohlensauren Eisenoxyduls das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff nicht ausschliesst. H. Vohl[8]) erwidert nun hierauf, dass dies ganz richtig sei, der Gehalt an suspendirtem Eisenhydroxyd, welchen Fresenius unberücksichtigt liess, aber die Anwesenheit des Schwefelwasserstoffs vollständig ausschliesse und in der That kein Schwefelwasserstoff im Birresborner Wasser zu finden sei.

Wasserstoffsuperoxyd. Eine Arbeit T. Fairley's über Wasserstoffsuperoxyd und damit dargestelltes Natriumsuperoxyd

1) Dingl. pol. J. **223**, 652. Berl. Ber. **9**, 1456.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 3.
3) Bull. soc. chim. **28**, 523.
4) Compt. rend **85**, 683.
5) Pogg. Ann. Beibl. **1**, 511.
6) Berl. Ber. **9**, 1666.
7) Berl. Ber. **10**, 688.
8) Berl. Ber. **10**, 1214.

und Urantetroxyd haben wir früher erwähnt [1]). Ausführlich nebst Angabe der analytischen Belege findet sich der Gegenstand im Ch. Soc. J. 1877, **1,** 1 und 125 behandelt, worin eingehender das Verhalten des H^2O^2 zu Metallen, Metalloxyden und höheren Metallsäuren (wobei auf calorimetrischem Wege die Reaction verfolgt wird), ferner gegen Haloide und Sulfide besprochen ist. Die katalytische Wirkung mancher Oxyde auf H^2O^2, welche mit einer Reduction beider Körper verbunden ist, suchte schon Brodie durch die Annahme zu erklären, dass höhere Oxydationsstufen des Metalls event. unter Aufnahme des Wassermoleküls gebildet würden, welche nachher ihrer Unbeständigkeit halber wiederum unter Sauerstoffentwicklung zu niederen Oxyden reducirt werden, wie ein solcher Vorgang bei Chromsäure vorliegt. Vf.'s Beobachtung mit Uransalzen bietet einen ganz analogen Prozess.

Chlor. Chlorbestimmung. Die Anwesenheit von Arseniten, Arseniaten, Phosphaten und Fluoriden bei der Chlorbestimmung durch titrirte Silberlösung und Kaliumchromat ist nach H. Pellet [2]) ganz unschädlich, da sich Silberchromat eher bildet als Silberarseniat, -fluorid etc.

Ueberchlorsäure. Zur Darstellung der Ueberchlorsäure empfiehlt Ad. Perrey [3]) 1 Kilo Bariumchlorat in 4 bis 5 Liter Wasser zu lösen, dazu 322 gr. Schwefelsäure von 66° B. mit 400 bis 500 gr. Wasser verdünnt zuzufügen. Die Flüssigkeit, welcher man einen kleinen Ueberschuss an chlorsaurem Barium zusetzt, klärt sich rasch; nach eintägigem Stehen wird sie abgegossen resp. durch Asbest filtrirt. Hierauf ist die Flüssigkeit rasch einzudampfen bis zu einem 350—400 cbcm. betragenden Volum, und noch heiss in eine Retorte zu bringen, mit welcher ohne Kork eine langhalsige, abgekühlte Vorlage in Verbindung steht. Unter lebhaftem Kochen wird die Flüssigkeit destillirt und die Vorlage gewechselt, sobald weisse dichte Dämpfe auftreten. Das Product enthält 130 bis 140 gr. Ueberchlorsäure nur durch wenig Chlorsäure verunreinigt, welche ohne Nachtheil für die Verwendung ist; ein geringer Chlorgehalt kann durch Erwärmen entfernt werden.

Neuerdings bringt die Firma Faure und Kessler in Clermont-Ferrand eine 20grädige Chlorsäurelösung in den Handel, welche zur Herstellung chlorsaurer Salze geeignet ist.

Brom. Chlorbrom, BrCl, ist nach Wilhelm Bornemann [4]) eine rothbraune, über + 10° in ihre Bestandtheile zerfallende Flüssigkeit. Ein Chlorbromhydrat von der Formel BrCl +

---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 6 u. 85.
2) Bull. soc. chim. **28,** 68.
3) Monit. scient. [3], **7,** 767.
4) Ann. Ch. **189,** 183.

$5H^2O$ existirt nicht; der beim Zusatz von Wasser zu Chlorbrom bei Temperaturen unter 0° entstehenden krystallinischen Masse würde, im Falle sie überhaupt als Verbindung und nicht als Gemenge von Chlorhydrat und Bromhydrat anzusehen ist, die Formel $BrCl + 10H^2O$ zuzutheilen sein.

Jod. Bestimmung desselben in Mineralwässern. Dieses Thema besprach eine von Landeau[1]) der Pariser Akademie vorgelegte Mittheilung. Nähere Angaben fehlen.

Jod und Wasserstoff. Georges Lemoine[2]) hat seine seit Jahren fortgesetzten Untersuchungen über das chemische Gleichgewicht zwischen Jod und Wasserstoff zu einer sehr umfangreichen Abhandlung zusammengestellt, welche ausser der Einleitung, dem historischen Theil und dem sieben Seiten umfassenden Resumé folgende Unterabtheilungen enthält: Versuche über die Atomverhältnisse bei 440°; bei 350°; bei 260°; bei einem Uebermass des einen oder anderen Bestandtheils (Massenwirkung); Wirkung des Lichts; Wirkung des Sauerstoffs auf HJ; Wirkung poröser Körper. Wir müssen auf die Originalarbeit verweisen, fügen unserem früheren Bericht[3]) jedoch noch folgende, auf die Wirkung des Lichts bezügliche, neuere Beobachtungen[4]) des Vf.'s bei.

Wasserstoff und Jod vereinigen sich nicht merkbar in der Kälte unter dem Einfluss des Sonnenlichts. Gasförmige Jodwasserstoffsäure verändert sich, wenn sie rein und besonders frei von Luft ist, in absoluter Dunkelheit gar nicht, selbst nach mehr wie einem Jahre. Im Tageslicht und im directen Sonnenlicht findet Zersetzung statt, welche jedoch sehr langsam verläuft. Da Jod und Wasserstoff, wie erwähnt, sich nicht verbinden, so ist jene Zersetzung durch das Licht ohne Grenze. Die Zersetzung erscheint in den rothen und grünen Strahlen des Spectrums Null zu sein, wenigstens wurde bei der Insolation in grünen und rothen Gefässen nach 4 Tagen kein freier Wasserstoff vorgefunden.

Die wässrige Lösung der Jodwasserstoffsäure zersetzt sich weder in concentrirtem noch in verdünntem Zustand im Sonnenlicht; ist aber Sauerstoff zugegen, so findet auch in der Kälte, selbst im Dunkeln, leicht Zersetzung statt. Die gasförmige Säure wird durch Sauerstoff (resp. Luft) auch schon im Dunkeln zersetzt. Für die grössere Wirkung, welche das Licht im Gegensatz zur Wärme in der Zersetzung des Jodwasserstoffs ausübt, gibt Vf. eingehendere Erklärung.

Zur Darstellung von Jodwasserstoffsäure soll man

---

1) Compt. rend. **84**, 513.
2) Ann. chim. phys. [5], **12**, 145.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 7.
4) Compt. rend. **85**, 144.

nach H. Kolbe[1]) nicht auf 1 Thl. amorphen Phosphor 15 Thle. Wasser und 20 Thle. Jod anwenden, wie von Vigier angegeben wurde, da diese Vorschrift zu viel Wasser und zu viel Jod beansprucht und desshalb eine verdünnte, braune Säure liefert. Das bekannte Verfahren, in einer mit Kohlensäure gefüllten Retorte zu 10 Thle. Jod allmählig 1 Thl. gewöhnlichen Phosphor zuzufügen und das hierauf noch kurze Zeit lang erhitzte Gemisch von Zwei- und Dreifach-Jodphosphor mit 4 Thln. Wasser zu übergiessen, ist bei Weitem vorzuziehen.

Jodmonochlorür-Chlorhydrat. Wird Jodtrichlorid mit etwa der 10 bis 20fachen Menge Wasser zersetzt, so entsteht nach P. Schützenberger[2]) eine gelbe Verbindung, welche die Hälfte des Jods aus dem Trichlorid enthält. Ihre oxydirende Wirkung auf schweflige Säure ist die doppelte des in ihr enthaltenen Jods; da ferner das Verhältniss des Jods zum Chlor 1 : 2 ist, so kann (?) die Verbindung nichts Anderes sein, als JCl·ClH, eine Verbindung von Einfachchlorid mit Chlorwasserstoff. Vf. hat ein ganzes System von Chlor und Jod haltigen Gemischen dargestellt, welche bei der Zersetzung durch Wasser gewisse Regelmässigkeiten zeigen, die sich auf die Entstehung obigen wasserbeständigen Chlorhydrats des Jodmonochlorürs zurückführen lassen.

Chlorjod und Wasser. W. Bornemann[3]) berichtete über Versuche, welche zunächst entscheiden sollten, welche der Angaben bezüglich des Verhaltens des Einfachchlorids JCl zu Wasser richtig ist, ob es sich, wie Dumas und Bunsen annehmen, in Wasser einfach löst, oder wie Trapp und Schützenberger angeben, vollständig zersetzt wird. In der That zeigte es sich, dass das JCl in Wasser gebracht sich sofort unter Jodausscheidung und Bildung von Chlorwasserstoff und Jodsäure zersetzt; kleine Mengen Chlorjod bleiben jedoch in Lösung. Letzteres ist in verdünnter Salzsäure ohne Jodabscheidung löslich.

Weiterhin hat Vf. Versuche angestellt, welche die Einwirkung des Chlors auf in Wasser suspendirtes Jod betreffen. Bei concentrirten Lösungen findet geringe Jodsäureabscheidung statt, bei verdünnteren als dem Verhältniss 1 Thl. Wasser auf 1 Thl. Jod entsprechen, scheidet sich keine Jodsäure ab. Alles Jod lässt sich durch Chlor nur dann in Jodsäure überführen, wenn auf 1 Thl. Jod mindestens 10 Thle. Wasser kommen. Sättigt man die Flüssigkeit völlig mit Chlor, so scheidet sich bei concentrirten Lösungen Jodsäure und Dreifachchlorjod aus.

---

1) J. pr. Ch. **15**, 172.
2) Compt. rend. **84**, 389.
3) Ann. Ch. **189**, 183. Berl. Ber. **10**, 121. Inaug.-Diss., Tübingen 1877. Laupp.

Jodtrichlorid. Bezugnehmend auf Publikationen von O. Brenken und P. Melikoff[1]) besprach A. C. Christomanos[2]) die Bildung von Jodtrichlorid. Beim Ueberleiten trockenen Chlorgases über gepulvertes Jod erhält man gelbe Krusten des Trichlorids, welche stets noch freies Jod einschliessen. Rein erhalte man das Trichlorid durch Einleiten von trockenem Jodwasserstoffgas in mit trockenem Chlor gefüllte tiefe Cylinder oder Flaschen. $HJ + 2Cl^2 = HCl + JCl^3$. Ist der Gasstrom kräftig, so entzündet er sich in der Regel, wobei violetter Joddampf abgeschieden wird, der sich alsbald mit dem überschüssigen Chlor zu herumwirbelnden goldglänzenden Trichloridkrystallen verbindet, die bald die Gefässwand überziehen. Um grössere Mengen des Körpers darzustellen, leitet man beide Gase gleichzeitig in ein gut abgekühltes Glasgefäss und sorgt dafür, dass das Chlor stets vorwaltet. Ist Jodwasserstoff im Ueberschuss, so zerfliessen die Krystalle bald zu braunem Monochlorid.

Leitet man Chlorgas in kräftigem Strom in Jodwasserstoffgas, so verbrennt das Chlor mit Flamme. Die Gefässwände bedecken sich zunächst mit flüssigem Monochlorid, welches bei weiterem Chlorzufluss in hellgelbes Trichlorid übergeht. Nur in einer Chloratmosphäre lässt sich das Trichlorid unverändert aufbewahren; sein Schmelzpunkt fand Vf. bei 33°, während früher 25° angenommen wurde; in zugeschmolzener Röhre variirt der Schmelzpunkt mit dem durch die partielle Zersetzung bedingten Gasdruck. Kaltes Wasser löst das Jodtrichlorid auf, concentrirte Schwefelsäure scheidet aus der ganz concentrirten Lösung ein gelbes Pulver ab. Heisses Wasser und Dampf zerlegen das Trichlorid in Chlor und sich lösendes Monochlorid; Benzol löst das Trichlorid, Schwefelkohlenstoff bildet Chlor- und Jodschwefel und freies Jod; Kalium und Phosphor entzünden sich von selbst oder beim Zerreiben mit Trichlorid. In Wasserstoffgas schwach erhitzt, wird es unter Bildung von Chlorwasserstoff zu flüssigem Jodmonochlorid.

An vorstehend erwähnte Abhandlung knüpfte sich eine Discussion zwischen dem Vf. und Lothar Meyer[3]), wobei letzterer die von Christomanos gegen Brenken's Angaben erhobenen Einwürfe zurückweist. Von einem »Schmelzpunkt« des Trichlorids kann streng genommen nicht die Rede sein, da das Trichlorid nur unter Zersetzung schmilzt; das Schmelzen ist eine Folge der Dissociation, die von Druck, Gegenwart von Chlor etc. abhängt; die von Christomanos angegebene Schmelztemperatur 33° war somit durch zufällige Umstände bedingt. Der Beginn der Zersetzung konnte

1) Berl. Ber. **8,** 487 u. ff.
2) Berl. Ber. **10,** 434.
3) Berl. Ber. **10,** 648.

bei gewissen Bedingungen bei 25° wie auch über 80° beobachtet werden.

In einer Erwiderung führt Christomanos[1]) die erwähnten Differenzen auf Missverständnisse zurück und gibt zu, dass das Wort Schmelzpunkt nicht der richtige Ausdruck für die Zersetzungstemperatur ist, welche in der That durch die Umstände modificirt werde.

Das specifische Gewicht des Jodtrichlorids lässt sich nach keiner der bekanten Methoden bestimmen, da sich letzteres äusserst leicht verflüchtigt resp. zersetzt. Nur im Chlorgas und Kohlensäuregas ist sein Gewicht bei niederer Temperatur constant. A. Christomanos[2]) beschrieb nun eine neue Methode zur Bestimmung des spec. Gew. des Jodtrichlorids, welche sich auch auf ähnliche, leicht zersetzliche Körper anwenden lässt. Ein mit zwei Glashähnen versehenes, etwa ein Liter grosses, dünnwandiges Glasgefäss wird mit Chlor gefüllt und gewogen, dann verjagt man das Chlor durch Kohlendioxyd und wägt wieder. Nun bringt man die zu prüfende Substanz in das Gefäss, leitet Chlor hindurch und wägt. Die Gewichtszunahme ist gleich dem Gewicht des Jodtrichlorids weniger dem Gewicht des verdrängten Chlors. Dann verdrängt man das Chlor durch Kohlendioxyd, wägt wiederum und erhält so das Gewicht der Substanz minus dem Gewicht der verdrängten gleichvolumigen Kohlensäure. Da die Gewichte der durch die Substanz verdrängten Chlor- und Kohlensäurevolumina in bestimmter Relation zu einander stehen, so lässt sich hieraus das Gewicht des verdrängten Chlors berechnen. Da dann auch das absolute Gewicht der Substanz leicht durch Rechnung gefunden wird, so sind die zur Ermittelung des specif. Gewichts nöthigen Daten vorhanden. Vf. fand das specif. Gew. des Jodtrichlorids zu 3,1107, welche Zahl des etwas unvollkommenen Apparates halber aber nicht als die ganz richtige anzusehen sein wird. Von 11 Versuchen stimmten nur 3 gut überein.

Bromjod ist nach W. Bornemann[3]) ein krystallinischer Körper von der Farbe des Jods; es lässt sich unter theilweiser Zersetzung destilliren und löst sich in Wasser unter geringer Jodausscheidung. Ein Hydrat $BrJ + 5H^2O$ konnte nicht erhalten werden.

Jodigsäure-Anhydrid, J^2O^3. Schon Schönbein hatte beobachtet, dass Jod durch Ozon oxydirt wird, aber die Producte nicht näher untersucht. J. Ogier[4]) liess ozonisirten Sauerstoff mit Joddampf in Wirkung treten, oder electrische Entladungen durch ein Gemenge von Jod und Sauerstoff passiren; in beiden Fällen entstand eine weissgelbe, in Wasser anscheinend ohne Zersetzung lös-

1) Berl. Ber. **10**, 1007.
2) Berl. Ber. **10**, 782.
3) Ann. Ch. **189**, 183.
4) Compt. rend. **85**, 957.

liche Substanz, welche durch schweflige Säure und durch Silbernitrat als Jodsäure erkannt wurde. Manchmal wurde auch ein gelbes, in Wasser wenig lösliches Pulver erhalten, welches der Unterjodsäure Millon's gleicht. Bei weiteren Versuchen wurde ein rascher Ozonstrom' wie ihn Berthelot's Apparat lieferte, in einen Ballon geleitet, in welchem Jod auf 40—50 ° erwärmt war. Das Ozon wurde sofort zerstört und das staubförmige Oxydationsproduct in mit Platinspiralen gefüllten Röhren aufgefangen, welche der abgehende Gasstrom zu passiren hatte. Das Product, ein hellgelbes Pulver, ist äusserst leicht; mit Wasser scheidet es Jod ab, an feuchter Luft verschwindet es anscheinend in einigen Secunden. Doch ist es nicht flüchtig, sondern verflüssigt sich nur zu einem kleinen Tröpfchen. Dabei vermehrt sich das Gewicht bis um 23 Proc. und die enstandene syrupartige Flüssigkeit wird durch mehr Wasser in Jodsäure und freies Jod zersetzt. Auf 125 – 130 ° erhitzt zerfällt die Substanz plötzlich in Jod und Sauerstoff, doch bleibt noch ein geringer Rückstand von Jodsäure. Die entweichenden flüchtigen Producte, Joddampf und Sauerstoff, stehen in einem Verhältniss, welches dem Anhydrid der jodigen Säure, J^2O^3, entspricht.

Zur Darstellung von Jodaten und Jodiden empfiehlt William Stevenson[1]) 2 Thle. Barythydrat in 4 Thln. siedendem Wasser zu lösen und 3 Thle. Jod allmählig einzutragen und die farblos gewordene Flüssigkeit zu filtriren. Der Niederschlag von Bariumjodat wird mit löslichen Sulfaten z. B. Am^2SO^4 umgesetzt oder durch Schwefelsäure freie Jodsäure daraus abgeschieden. Aus dem Jodbaryum lassen sich leicht Jodide darstellen, indem man die Lösung mit den entsprechenden Sulfaten fällt.

Jodate und Phosphor. Corne hatte angegeben, dass Jodate nicht durch Phosphor als solchen, sondern nur durch niedrige Oxydationsstufen desselben zersetzt würden, wogegen Pollaci Widerspruch erhob. Neuerdings bringt Corne[2]) neue Belege für seine Behauptung: so fand er z. B., dass eine in der Barometerleere befindliche Auflösung von jodsaurem Kalium mit Stärkekleister und Phosphor selbst nach eintägigem Verweilen keine Bläuung zeigte; wurden aber einige Luftblasen zugelassen, so trat die Färbung schon nach wenigen Minuten ein.

Sauerstoff. Das Vorkommen des Sauerstoffs in der Sonne wurde von H. Draper[3]) bewiesen, welcher fand, dass die Linien des Sauerstoffs im Sonnenspectrum vorkommen, aber nicht

---

1) Ch. News **36**, 201.

2) Arch. Pharm. [3], **11**, 454 aus Journ. de Pharm. et de Chim. [4], **24**, 216.

3) Compt. rend. **85**, 613. Sill. americ. J. [3], **14**, 89.

als dunkle Linien, sondern als helle. In der zuerst citirten Quelle ist eine Photographie der beiden Spectren beigefügt, welche deutlich die Coincidenz der mit Hülfe der electrischen Entladung in einer Plücker'schen Röhre erzeugten Sauerstofflinien mit hellen Räumen des Sonnenspectrum zeigt. Um das photographische Bild zu erhalten, wurde der zur Erzielung des Sauerstoffspectrums dienende electrische Strom durch eine Gramme'sche Maschine erzeugt, welche einen 2pferdigen Motor bedarf und etwa 1000 zehnzöllige Funken per Minute liefert. Diese Funken mussten durch eine Batterie von Leydner-Flaschen condensirt werden.

Gasverdichtung. Zur Verdichtung des Acetylen's (s. d.) und anderer Gase, welche bei hohem Druck dem Mariotte'schen Gesetze nicht folgen, bediente sich Cailletet [1]) eines Stahlcylinders, dessen Wände stark genug sind, um einem durch einen Pumpenapparat erzeugten, mehrere hundert Atmosphären betragenden Druck widerstehen zu können. Am oberen Ende des Stahlcylinders ist ein Glasreservoir angebracht, welcher das zu verdichtende Gas aufnimmt und die Gestalt einer sehr starkwandigen Glasröhre besitzt. Der Stahlcylinder wird mit Quecksilber gefüllt, welches das Gas absperrt. Die Glasröhre erhebt sich senkrecht und erlaubt dem Auge alle Phasen der Verdichtung zu beobachten.

Wenn man nach L. Cailletet Sauerstoff oder Kohlenoxydgas in diesem Apparat mit Hülfe von flüssiger SO^2 auf — 29° abkühlt und einem Druck von 300 Atmosphären aussetzt, so behalten die Gase immer noch ihren luftförmigen Zustand; dehnt man sie aber hierauf plötzlich aus, wodurch nach Poisson's Berechnung die Temperatur wenigstens noch um 200° tiefer sinkt, so lässt sich in der Röhre ein dichter Nebel beobachten, welcher durch die Verflüssigung der Gase bedingt ist. Dieselbe Erscheinung lässt sich mit stark comprimirter Kohlensäure, mit Stickoxyd oder Stickoxydul hervorrufen. Den Sauerstoffnebel konnte Vf. auch bei gewöhnlicher Temperatur unter dem angegebenen Druck und darauffolgender Ausdehnung erzeugen. — Diese Versuche wurden am 16. December 1877 vor einer grösseren Zahl von Gelehrten ausgeführt. Ob die Nebel von fester oder flüssiger Materie herrühren, soll durch optische Versuche später entschieden werden, ebenso ist noch die Ueberzeugung nöthig, ob der Sauerstoff sich nicht durch die Compression in Ozon verwandelt.

Wasserstoff denselben Bedingungen ausgesetzt, wie die erwähnten Gase, zeigte keine Spur jener Nebel. S. Weiteres bei Wasserstoff.

Diese Mittheilungen Cailletet's wurden in dem Heft der Compt. rend. vom 24. December veröffentlicht.

---

1) Compt. rend. **85**, 851.

Am 22. December 1877 telegraphirte **Raoul Pictet**[1]) in Genf der Pariser Akademie, dass es ihm gelungen sei, das Sauerstoffgas durch 320 Atmosphären Druck und 140° Kälte mit Hülfe von flüssiger SO^2 und flüssiger CO^2 zu einer Flüssigkeit zu verdichten.

Der benutzte Apparat, von welchem an der citirten Quelle eine Zeichnung gegeben ist, besitzt 2 doppeltwirkende Pumpen, welche durch trockenes Schwefligsäuregas gespeist werden. Der Recipient der letzteren erhält dadurch einen so schwachen Druck, dass das flüssige SO^2 bei — 65° verdampft. Das von den Pumpen ausgestossene SO^2-Gas gelangt in einen durch Wasser abgekühlten Condensator, in welchem sich das Gas bei — 25° und 2³/₄ Atm. Druck wieder verdichtet. Das wieder flüssig gewordene Anhydrid tritt nun in das erst erwähnte Reservoir zurück, welches durch die Pumpe evacuirt wird. Zwei andere Pumpen stehen gleichfalls mit einem Reservoir und Condensator in Verbindung, welche jedoch mit flüssigem Kohlensäureanhydrid gespeist werden. Letzteres verdampft bei — 140° im Reservoir und wird im Condensator, der sich im Innern des Schwefligsäure-Reservoirs befindet, wieder verflüssigt, wobei ein Druck von 5 Atmosphären bei der vorhandenen Temperatur (— 65°) nöthig ist. In dem röhrenförmigen Behälter, in welchem das flüssige Kohlensäure-Anhydrid verdampft wird, befindet sich eine sehr starkwandige Glasröhre von 1 m. Länge; sie ist einerseits zugeschmolzen und führt mit ihrem aus dem Reservoir hervorragenden Ende in die Tubulatur einer schmiedeeisernen Retorte, welche stark genug ist, um 500 Atmosphären Druck aushalten zu können; sie wird mit chlorsaurem Kalium gefüllt. Nachdem Letzteres durch Erhitzen allen Sauerstoff abgegeben hatte und die vier Pumpen durch eine 15pferdige Dampfmaschine getrieben, mehrere Stunden in Thätigkeit gewesen waren, betrug der Druck des Sauerstoffs in der Glasröhre 320 Atmosphären und die Temperatur — 140°. Oeffnete man nun plötzlich einen an der Retorte angebrachten Hahn, so verflüssigte sich ein Theil des Sauerstoffs in Folge der starken Wärmebindung bei der durch die Druckverminderung bedingten raschen Ausdehnung und floss theilweise in Form eines Flüssigkeitsstrahls aus dem Hahn aus. Das Volumen der erhaltenen Flüssigkeit betrug etwas über ein Drittel der 1 cm. weiten und 1 m. langen Glasröhre.

Am Abend des 24. December hat **Pictet** seinen Versuch vor zahlreichem Publikum mit vollkommenem Erfolg wiederholt.

Bei einem späteren Versuche **Pictet's**[2]), wobei das Manometer, welches bis 560 Atmosphären gestiegen war, nach einigen Minuten auf 505 zurückging, blieb es über eine halbe Stunde auf dieser Höhe

1) Compt. rend. **85**, 1212—1223. 2) Compt. rend. **85**, 1276.

stationär, ein Zeichen, dass ein Theil des Gases bei der herrschenden Temperatur von —140° unter jenem Druck sich in flüssigem Zustand befand. Beim Oeffnen des Hahns sprang ein heftiger Sauerstoffstrahl hervor, welcher bei electrischer Beleuchtung als aus zwei Theilen bestehend erkannt wurde; der innere Theil war weiss und erschien aus flüssigen oder selbst festen Elementen gebildet zu sein, der äussere zeigte durch seine bläuliche Farbe an, dass hier der Sauerstoff wieder in den Gaszustand zurückkehrt.

Was die Priorität der Condensation des Sauerstoffs betrifft, so hat Dumas einen Brief Cailletet's an ihn mitgetheilt, welcher vom 2. December datirt ist und das Gelingen der oben beschriebenen Versuche mit Sauerstoff und Kohlenoxyd ankündigt. Es stehe somit ausser Zweifel, dass die eigentliche Priorität Cailletet gehöre, aber es ist zu constatiren, dass beide Experimentatoren — jeder ohne von der Arbeit des Andern zu wissen — seinen eigenen originellen Weg eingeschlagen hat. Die weitere Discussion in der Sitzung der Pariser Akademie bezüglich der beschriebenen Versuche, hat im Allgemeinen die Tendenz, nachzuweisen, dass das Auftreten der Nebel in dem Apparat eben so entscheidend sei, wie die Beobachtung der wirklichen Flüssigkeit, und dass Cailletet's wichtiges Experiment die nothwendige wissenschaftliche Errungenschaft seiner schon geraume Zeit begonnenen Versuche sei. Regnault bemerkt übrigens, dass auch Pictet schon vor fünf Jahren mit den Versuchen der Gasverdichtung beschäftigt gewesen war.

Berthelot macht darauf aufmerksam, dass im Apparat von Pictet die Entwicklung von Sauerstoff aus dem Kaliumchlorat trotz des enormen Drucks stattgefunden habe.

Ueber die Verdichtungserscheinungen bei anderen Gasen, bei Wasserstoff, Stickstoff etc. siehe bei den betreffenden Elementen.

Sauerstoffbestimmung durch Pyrogallussäure. J. W. Thomas[1]) fand in Uebereinstimmung mit Calvert, Boussingault und Cloëz[2]), dass sich stets Kohlenoxydgas bildet, wenn Sauerstoff durch alkalische Pyrogallussäure absorbirt wird. Je grösser der Ueberschuss des Alkalis über die Pyrogallussäure ist und je mehr die Absorption beschleunigt wird, desto geringer ist die Menge des gebildeten Kohlenoxyds. Die Entwicklung ist jedoch nie ganz zu vermeiden.

J. W. Gunning[3]) beobachtete, dass der frisch gefällte Niederschlag, den Eisenoxydulsalze mit Ferrocyankalium geben, ein viel empfindlicheres Reagenz auf kleine Mengen freien Sauerstoffs ist, als Phos-

---

1) Ch. Soc. J. Juli 1877.
2) Jahresb. 1863, p. 389.
3) J. pr. Ch. [2], **16,** 314.

phor, dessen Leuchten in der That sehr kleine Spuren freien Sauerstoffs anzeigt, wesshalb Gratama[1]) ihn zu diesem Zweck empfahl. Aber abgesehen davon, dass das Leuchten des Phosphors abhängig ist von Gasdruck und Temperatur, ist er auch gegen Sauerstoff weniger empfindlich, als der oben erwähnte Niederschlag. J. W. G. polemisirt auf Grund dieser Beobachtungen gegen mehrere Autoren, vornehmlich gegen Traube, welche die Möglichkeit der Entwicklung von Hefezellen bei Ausschluss freien Sauerstoffs für bewiesen erklärten.

J. König und L. Mutschler[2]) prüften die Methoden zur Bestimmung des im Brunnenwasser gelösten Sauerstoffs. Die Schützenberger'sche Methode (mit Hülfe von hydroschwefligsaurem Natrium, ammoniakalischer Kupferlösung und Indigolösung) besitzt den grossen Nachtheil, dass die Titrirflüssigkeit wenig haltbar ist und dass kein bequemes Mittel der Titerstellung zu Gebot steht. Auch ist der Wirkungswerth der Titrirflüssigkeit bei sauerstoffreichem oder ärmerem Wasser kein gleichmässiger. Wenn man nicht von der Bunsen'schen gasometrischen Methode Gebrauch machen will, so ist die Methode von Mohr (Bindung des Sauerstoffs an ammoniakalische Eisenoxydullösung und Zurücktitriren mit Chamäleon) die sicherste. Vff. gaben weiter noch Analysen von verschiedenen Brunnenwässern und einem Teichwasser, wobei per Liter circa 2,9 bis 4,8 cbcm. gelöster Sauerstoff gefunden wurde. Es ergab sich das unerwartete Resultat, dass sehr schlechtes, unbrauchbares Wasser mit grossem Chlor- und Salpetersäuregehalt eher mehr als weniger freien Sauerstoff enthielt, wie notorisch gutes Wasser.

Ozon. Die Ozonbestimmungen werden häufig auf die Ueberführung des arsenigsauren Kaliums in Arsenat begründet und die Versuche bedingen eine Berührung der Arsenitlösung mit Platin. Da Berthelot fand, dass bei Gegenwart von Platin die arsenige Säure resp. deren Natriumsalz schon an und für sich oxydirt wird, so prüfte Albert Levy[3]), ob die erwähnten Ozonbestimmungen hierdurch nicht fehlerhaft würden, fand aber bei Parallelversuchen, dass der Fehler in keiner merklichen Weise die Resultate beeinträchtigt.

Frühere Beobachtungen Zittel's[4]) über den Ozongehalt der Luft in der Lybischen Wüste fortsetzend, hat P. Ascherson[5]) im Frühjahr 1876 dort ähnliche Versuche angestellt und sich dabei der von Zittel benuzten Methode (Jodstärkepapier und Schönbein's

---

1) Onderzoek naar het gevoeligste reagens op zuurstof. Groningen, P. van Zweden, 1876.
2) Berl. Ber. **10,** 2017.
3) Compt. rend. **85,** 42.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 14.
5) Münch. Sitzungsber. 1877, **I,** 77. Naturforsch. 1877, 274.

ozonometrische 10theilige Skala) bedient und im Ganzen 106 Beobachtungen ausgeführt. In Uebereinstimmung mit Zittel's Angaben ist der Ozongehalt bei Nacht grösser wie bei Tag. Bei Windstille ist die Ozonreaction schwächer befunden worden. (Hiefür dürfte der Grund darin zu suchen sein, dass der Luftwechsel am Reagenzpapier ein langsamerer ist, bei bewegter Luft aber immer neue ozonhaltige Luftschichten das Papier berühren. Ref.) Nach thaureichen Nächten ist der Ozongehalt gross und desshalb ist die Condensation des Wasserdampfs ebensogut eine Quelle des Ozons, wie die Verdunstung. Der von Zittel beobachtete auffallende Reichthum der Wüstenluft an Ozon beschränkt sich nur auf die Monate Januar und Februar.

G. Pellagri[1]) gibt übrigens an, dass ein Kohlensäurestrom aus KJ Jodwasserstoff entbindet und aus einer Mischung von Jodkalium mit Kaliumjodat auch im Dunkeln Jod frei macht. Das directe Sonnenlicht könne aber aus Jodkalium Jod abscheiden, ohne dass dabei Kohlensäure oder Ozon mitwirke, wodurch die Angaben des Ozonpapiers zweifelhaft werden.

Schwefel. Ausdehnung des geschmolzenen Schwefels. G. Pisati hatte früher[2]) bezüglich der Ausdehnung des geschmolzenen Schwefels Resultate erhalten, welche mit denjenigen Kopp's und Moitessier's nicht übereinstimmten. Pisati[3]) wiederholte jene Versuche neuerdings unter Anwendung natürlicher Schwefelkrystalle und fand seine früheren Angaben bestätigt; war der Schwefel indess vorher 2 Stunden lang auf 300° erhitzt worden, so entsprach die Ausdehnungscurve derjenigen Moitessier's. Nach S. Scichilone[4]) verhält sich aus Verbindungen abgeschiedener und aus CS^2 krystallisirter Schwefel ebenso. Auch bezüglich der Capillaritätshöhe und der Zähflüssigkeit (Viscosität) zeigte überschmolzener Schwefel verschiedene Werthe.

Löslichkeit in Essigsäure. Nach Leo Liebermann[5]) löst sich Schwefel in nicht unbeträchtlicher Menge in warmer concentrirter Essigsäure, fällt beim Verdünnen mit Wasser als Schwefelmilch nieder oder krystallisirt beim Verdunsten in langen Prismen aus.

Die Rolle der Schwefelmilch in der Färberei besprach M. Reimann[6]) Derselbe hatte schon früher nachgewiesen, dass poröse Körper, z. B. gefällte Kieselsäure, wenn sie auf einen Faserstoff niedergeschlagen werden, diesem die Eigenschaft verleihen, substantive Farben, z. B. Anilinfarben zu fixiren.

---

1) Gazz. chim. it. **7**, 297; Berl. Ber. **10**, 1383; C.-Bl. 1877, 657.
2) Berl. Ber. **7**, 361.
3) Gazz. chim. it. **7**, 337. Berl. Ber. **10**, 1745.
4) Gazz. chim. it. **7**, 501.
5) Berl. Ber. **10**, 866.
6) Berl. Ber. **10**, 1958.

Zur Anwendung des Anilingrüns in der Wollenfärberei fehlte es Anfangs an einem genügenden Fixationsmittel, bis man zufällig fand, dass die Wolle durch Eintauchen in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Natriumhyposulfit fähig wird, die Farbe aufzunehmen. Es wurde dabei angenommen, dass der präcipitirte Schwefel ebenso wirke, wie die gefällte Kieselsäure. Vf. brachte den Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht dadurch, dass er Wollensträhne in eine angesäuerte Hyposulfitlösung brachte und beobachtete, dass die Trübung der Flüssigkeit immer mehr abnahm, der suspendirte Schwefel also in die Wolle ging. Behandlung mit Schwefelkohlenstoff war nicht im Stande, der Wolle diesen Schwefel zu entreissen. Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge wurde der Schwefel entfernt und die Wolle war nun nicht mehr fähig, das Anilingrün zu fixiren.

Otto Schumann's [1]) Arbeit über die Affinität des Schwefels und des Sauerstoffs zu den Metallen wurde bereits früher besprochen [2]).

Entstehung von Schwefelwässern. E. Plauchud [3]) untersuchte ein Schwefelwasser von Forcalquier, in welchem er die Bildung von Conferven (durchsichtigen Röhrchen) beobachtete und gelangte zu dem Schluss, dass die natürlichen Schwefelwasser in Folge Reduction von Sulfaten durch fermentartig wirkende, lebende Wesen entstanden sind. Die todten Organismen besitzen nicht die reducirende Fähigkeit. Indess wäre immer noch zu beweisen, dass nicht auch noch andere Einflüsse die Reduction der Sulfate bedingen, wie ja auch Essigsäure aus Alkohol nicht blos durch mycoderma aceti, sondern auch mittelst Platinschwamm entstehen kann.

Zur Analyse von alkalischen Sulfiden, Sulfocarbonaten und Schwefellebern. B. Delachanal und A. Mermet [4]) gaben die ausführliche Beschreibung einer Methode, welche gestattet, die verschiedenen Arten der Schwefelverbindungen neben einander zu bestimmen. Zur Oxydation dient Kaliumhypobromit, welches zunächst den Gesammtschwefel als Bariumsulfit zu bestimmen gestattet; dann wird zur Entfernung des CS^2 mit Kupferchlorid versetzt und gekocht, wobei das Kupfersulfocarbonat seinen CS^2 entlässt; nach abermaliger Oxydation mit Hypobromit wird durch Chlorbaryum aller S minus dem als CS^2 vorhanden gewesenen bestimmt. Vorhandene Schwefelsäure wird direct mit $BaCl^2$ gefällt; Hyposulfit ist in einer anderen Portion der Flüssigkeit nach dem Ausfällen der Sulfide durch Zinksulfat mit Jod zu titriren. In einer weiteren Portion wird Hypo-

1) Ann. Ch. **187**, 286.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 13.
3) Compt. rend. **84**, 235.
4) Ann. chim. phys. [5], **12**, 88.

sulfit nebst den Sulfiden mit Jod titrirt und es können nun letztere aus der Differenz berechnet werden. Der überschüssige Schwefel, welcher die Polysulfide bildet, ist aus der Differenz der Summe der übrigen Schwefelmengen und des Gesammtschwefels zu berechnen. Die Vff. geben specielle Vorschrift über die Ausführung der Analyse und führen Beispiele an.

Schliesslich ist noch eine Vorrichtung beschrieben, welche gestattet, die Bürette mit Hülfe der communicirenden Vorrathsflaschen von neuem zu füllen.

Alkalisulfide und Wasser. Schon J. Thomsen hat aus thermochemischen Gründen die Folgerung gezogen, dass die Alkalisulfide beim Auflösen in Wasser in Hydroxyd und Hydrosulfid zerfielen, da Schwefelwasserstoff eine einbasische Säure sei. Kolbe hat zum Theil ähnliche Ansichten ausgesprochen, nimmt aber an, dass z. B. K^2S beim Zusammenbringen der Lösungen von Kalihydrat und Kaliumsulfhydrat gebildet werde, wenigstens wenn die Lösungen concentrirt sind. Diese Ansicht stützt sich auf die Menge des durch Destillation eines äthylschwefelsauren Salzes mit Schwefelnatrium gewonnenen Schwefeläthyls. Peter Claesson [1]) fand nun, dass der Process auch nach einer anderen als der von Kolbe angenommenen Reaction verlaufen kann, welche mit der Ansicht Thomsen's vollständig harmonirt.

Zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas gab J. O'Connor Sloane [2]) eine neue Methode an.

Metallsulfide und Metallsalzlösungen. Viele natürliche Metallsulfide, wie Bleiglanz, Pyrit, Schwefelkupfer, Zinkblende, Zinnober, Schwefelantimon und selbst Natriumsulfid zersetzen nach Stan. Meunier [3]) manche Metallsalze unter Abscheidung von Metall und Schwefel. So überzieht sich Bleiglanz in Goldchloridlösung sofort mit Gold und bildet in Silbernitratlösung eine Vegetation metallischen Silbers. Bei Natriumsulfid wurde der Zweck dadurch erreicht, dass man in eine 1 m. lange, mit destillirtem Wasser gefüllte Röhre von unten das Schwefelnatrium und von oben die Silbernitratlösung einbrachte, worauf die Mischung sehr langsam erfolgte. Nach 24 Stunden zeigte sich an der Stelle, bis wohin das Sulfid heraufdiffundirt war, ein glänzender Ring aus Schwefelsilber und metallischem Silber, welch letzteres dendritenartig immer weiter hervorwuchs. Statt der geraden Röhre lässt sich ebensogut eine V-Röhre verwenden. Aus Gold- und Kupferlösungen wird gleichfalls das Metall ausgeschieden. Vf. glaubt, dass das häufig beobachtete

1) J. pr. Ch. **15**, 218.
2) Americ. Ch. **7**, 340.
3) Compt. rend. **84**, 638.

Auftreten gediegener Metalle in Form von Fäden durch jenen Process erklärt werden könne.

Unterschweflige Säure. Rud. v. Wagner[1]) bemerkt, dass das Salz $Na^2S^2O^3$ nicht mehr unterschwefligsaures Natrium oder Natriumhyposulfit genannt werden dürfe, da es Thioschwefelsäure sei und der Name unterschweflige Säure der neuerdings von Schützenberger entdeckten Säure H^2SO^2 (auch hydroschweflige Säure genannt) zugetheilt werden müsse. Das Natriumsalz dieser neuen unterschwefligen Säure erhält man beim längeren Digeriren von kalt gehaltener Lösung sauren Natriumsulfits mit Zink; zunächst scheidet sich ein Doppelsalz $ZnSO^3 \cdot Na^2SO^3$ aus, während die davon abgegossene Flüssigkeit beim längeren Stehen und Abkühlen farblose Krystallnadeln des Hyposulfits liefert, welches nach dem Auspressen im Vacuum getrocknet wird. Magnesium löst sich in der Lösung des Salzes unter Wasserstoffentwickelung auf, eine Reaction, welche Vf. weiter zu untersuchen beabsichtigt. Aluminium gibt bei der Digestion mit wässriger schwefliger Säure ebenso wie Zink Hyposulfit. Die wässrigen Lösungen der unterschwefligsauren Salze absorbiren Sauerstoff aus der Luft und gehen in saure Sulfate über; bei längerem Aufbewahren bildet sich auch Thiosulfat. Eine wässrige Lösung der unterschwefligen Säure zersetzt sich nach einigen Tagen unter Schwefelabscheidung. Indigblau wird bekanntlich durch Hyposulfit in Indigweiss-Natron (Hyposulfitküpe) überführt. Aus Silber- und Quecksilbersalzlösungen fällen Hyposulfite Metall; auch Chlorsilber wird reducirt. Die Angabe, dass durch Hyposulfit aus Kupfersalzlösungen regulinisches Kupfer niedergeschlagen werde, fand Vf. nicht bestätigt, da der entstehende Niederschlag Schwefelkupfer war.

Thiosalze. H. Baker[2]) gibt speciellere Angaben über Löslichkeit, spec. Gewicht etc. einiger Thiosalze. Erwähnt sind die Dithionate des Barium's, Blei's, Calcium's, Nickel's, Magnesium's, Natrium's, Silber's und Silber-Natriumdithionat, ferner Kaliumtrithionat, welches durch Einwirkung von SO^2 auf Kaliumhyposulfit (alte Benennung s. oben) erhalten worden war. Vf. versuchte auf gleichem Wege aus Natriumhyposulfit trithionsaures Natrium zu erhalten, doch ohne Erfolg.

Bei der Electrolyse der wässrigen schwefligen Säure durch schwache Ströme bildet sich nach Aug. Guerout[3]) am positiven Pol Schwefelsäure, während sich der negative Poldraht mit einer dunkelgelben Flüssigkeit umgibt, welche als Schützenberger's hydroschweflige Säure erkannt wurde. Wird ein

1) Dingl. pol. J. **225,** 382.
2) Ch. News. **36,** 203.
3) Compt. rend. **85,** 225.

kräftigerer Strom (2—3 Bunsen'sche Elemente z. B.) angewandt, so tritt jene gelbe Flüssigkeit nicht auf, sondern ein Niederschlag von Schwefel. Hieraus ergibt sich die Folgerung, dass am negativen Pole stets zuerst hydroschweflige Säure entsteht, welche sich rasch unter Schwefelauscheidung zersetzt. Die Bildung der genannten Säure könnte auf vier verschiedene Arten erklärt werden, von welchen jedoch drei Prozesse verlangten, dass der Schwefelgehalt der die Pole umgebenden Flüssigkeiten sich nicht ändere, während die vierte Annahme, die schweflige Säure zersetze sich analog den Salzen in H^2 und in SO^2+O, eine Wanderung der SO^2 zum positiven Pol voraussetze. Die Versuche zeigten, dass dies wirklich der Fall ist.

Disulfammonsaures Kalium, $K^2H^3NS^2O^4$ (Claus und Koch[1])), krystallisirt nach P. Friedländer rhombisch. Krystallbeschreibung siehe Abh.[2]).

Schwefelsäure-Anhydrid. R. Weber's Arbeit über das wirkliche Schwefelsäure-Anhydrid wurde von C. Marignac[3]) besprochen und dabei die Ansicht aufgestellt, dass es verschiedene Isomerien des Anhydrids gäbe, eine Voraussetzung, welche von Weber nicht eher geleugnet werden könne, ehe er nicht den Wassergehalt der von ihm für ein Hydrat erklärten Krystalle nachgewiesen habe. Vf. führt Beispiele an, wonach der früher bei 55° liegende Schmelzpunkt eines vor 3 Jahren in Glas eingeschmolzenen Anhydrids jetzt viel höher lag und die Krystalle erst über 90° zu einer klaren Flüssigkeit schmolzen. Eine zweite Probe schmolz am ersten Tag bei 90°, am folgenden bei 65—80°; den nächsten Tag trat schon bei niederer Temperatur partielle Schmelzung ein und es schieden sich zwei verschiedene Partien ab, von welchen die eine bei 35°, die andere bei 40° durchsichtig wurde. Hiernach scheint ein allmählicher Uebergang einer Isomerie in eine andere Bestätigung zu finden, doch würden auch noch andere Erklärungen gegeben werden können, wenn die Gegenwart von Wassser in dem auf seitherige Weise dargestellten Anhydrid von Weber nachgewiesen werden sollte.

Das Auftreten von Schwefelsäureanhydriddämpfen beim Rösten von Pyriten ist längst bekannt; darauf bezügliche quantitativ ausgeführte Versuche Fortmann's ergaben merkwürdigerweise, dass beim Rösten des Pyrits in einer Verbrennungsröhre und Einleiten des Gases in eine Aetznatronlauge eine grosse Menge des Schwefels als Trioxyd auftrete. Scheurer-Kestner hat bei Versuchen im Grossen ebenfalls das sonderbare Resultat erhalten, wonach 32,5 Proc. des Schwefels als Schwefelsäure verdampfe; directe Be-

1) Ann. Ch. Ph. **152**, 348.
2) Groth's Zeitschr. **1**, 621.
3) Arch. sc. ph. nat. [2], **58**, 228.

stimmungen ergaben ihm jedoch nur 2—3 Proc., G. Lunge und F. Salathe[1]) bearbeiteten dieses Thema von Neuem, lieferten aber den experimentellen Nachweis, dass das Verfahren Scheurer-Kestner's, das Gemisch aus SO^2, SO^3-Dampf und Luft zur Bestimmung des SO^3 durch Chlorbariumlösung streichen zu lassen, unbrauchbar ist, da bei Gegenwart von Luft auch die schweflige Säure oxydirt wird, sobald sie mit der Chlorbariumlösung in Berührung kommt, so dass natürlich die Menge des SO^3 viel zu gross gefunden werden muss.

Mittelst geeigneter Apparate wurde das Gemenge aus SO^2, Luft und SO^3-Dampf durch titrirte Jodlösung geleitet und das nicht zur Oxydation der SO^2 verwandte Jod zurücktitrirt. Als der Pyrit in einem Verbrennungsrohr im Luftstrom geröstet und das Gasgemenge direct in die Absorptionsgefässe geleitet wurde, ergab sich dass 93,83 Proc. des Schwefels als SO^2 und nur 6,17 Proc. als SO^3 entwickelt worden war. Bei weiteren Versuchen wurde, um den im Grossen zutreffenden Bedingungen nahe zu kommen, hinter den Pyrit noch eine Schicht glühender Pyritabbrände (Fe^2O^3) gebracht. In diesem Fall traten z. B. 82,0 Proc. des Schwefels als SO^2 und 18,0 Proc. als SO^3 auf. Die Wirkung des vorgegelegten Eisenoxyds war also eine sehr deutliche; im Grossen kann aber ein so bedeutender Einfluss der Abbrände nicht angenommen werden, da hier die Schicht glühenden Oxyds nicht so gross ist und die rasch abgesaugten Gase nicht so lange mit ihr in Berührung bleiben.

Die Denitrirung nitroser Schwefelsäure geschieht im Gloverthurm bekanntlich durch schweflige Säure; obwohl man in der Praxis hierbei keinen grösseren Salpetersäureverlust beobachtete, als bei dem früheren Verdünnungsverfahren und demnach eine Reduction der Stickstoffoxyde zu Oxydul oder Stickstoff nicht zu vermuthen ist, haben Kuhlmann und Vorster auffallender Weise auf Grund ihrer Laboratoriumsversuche behauptet, dass im Gloverthurm eine bedeutende Reduction der Nitrose in obigem Sinne eintrete. Bei jenen Versuchen wurde die Einwirkung der SO^2 auf Stickoxyd bei Abschluss von Luft geprüft und gefunden, dass hierbei N^2O und N resultirt; G. Lunge[2]) hebt nun hervor, dass daraus kein Schluss auf die Vorgänge im Gloverthurm gezogen werden darf, weil dort ein grosser Sauerstoff-Ueberschuss herrscht. Vorster's Schlüsse sind z. Th. schon früher von L.[3]) widerlegt worden. Neuerdings hat Vf. durch eingehende Versuche den experimentellen Beweis erbracht, dass beim Durchleiten von SO^2 mit überschüssiger Luft

1) Berl. Ber. **10**, 1824.
2) Berl. Ber. **10**, 1432.
3) Dingl. pol. J. **215**, 56.

durch »Nitrose« letztere in der Weise denitrirt wird, dass man sämmtliche aus ihr ausgetriebenen Salpetergase durch Absorption in conc. Schwefelsäure wiedergewinnen kann, selbst wenn die Nitrose dabei bis 200° erhitzt wird. Somit kann eine Reduction der Stickstoffoxyde zu Stickoxydul oder Stickstoff, welche von conc. Schwefelsäure nicht zurückgehalten werden, nicht eintreten.

Weitere Versuche ergaben, dass beim Durchleiten reiner SO^2 (ohne freien Sauerstoff) durch Nitrose von 110—130° und nachträglichem Oxydiren des gebildeten Stickoxyds durch Luftzufuhr kein Verlust als N^2O oder N zu constatiren ist, beim Erhitzen der Nitrose auf 200° stellte sich ein solcher Verlust aber in erheblichem Grade ein. Directe Versuche über das Verhalten des Stickoxyds mit und ohne Anwesenheit von Sauerstoff zu Schwefligsäuregas zeigten in gleicher Weise, dass bei Abwesenheit von Sauerstoff schon in der Kälte sofort N^2O gebildet wird; war übermässiger Sauerstoff zugegen, so konnte dagegen durchaus kein Stickoxydul erhalten werden.

Eine den Gloverthurm betreffende Preisarbeit des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Berlin (1876) wurde von Friedr. Bode[1]) verfasst. Die in der citirten Quelle im Auszug mitgetheilte Abhandlung umfasst die Concentration der Kammerschwefelsäure nach verschiedenen Methoden, dann eine kritische Vergleichung der zum Denitriren nitroser (Thurm-)Schwefelsäure benutzten Verfahrungsweisen, die concentrirende Wirkung des Gloverthurms und seine Anwendung als Denitrificator und Vorwärmer. Schliesslich folgt eine Besprechung über die Benutzung des Gloverthurms zum Concentriren und Denitriren bei geringer Concentration der schwefligen Säure in den Röstgasen und über die Temperaturen und Concentration der Röstgase, welche man bei der Röstung armer Erze und beim Rösten von Bleistein und Kupferstein erzielen kann.

Winkler's Vitriolölprozess. Gegenüber dem Winklerschen Verfahren zur Darstellung rauchender Schwefelsäure hatte Debray den Einwand erhoben, dass es nicht möglich sein würde, widerstandsfähige und somit geeignete Zersetzungsgefässe für die Schwefelsäure im Grossen herzustellen und dass somit das neue Verfahren zum fabrikmässigen Betrieb ungeeignet sei. Clemens Winkler[2]) bringt nun hiergegen schlagende Beweise, die hauptsächlich darin gipfeln, dass bereits in verschiedenen Fabriken nach der neuen Methode gearbeitet werde und zwar ohne Platingefässe und dass bei Anwendung thönerner Retorten (den Gasretorten ähnlich), die mit Ziegelstücken gefüllt sind, eine hinsichtlich der Production völlig

1) Dingl. pol. J. **223,** 90, 185, 290, 393, 504, 621; **225,** 376, 491.

2) Dingl. pol. J. **223,** 409.

zufriedenstellende Betriebsgeschwindigkeit erzielt wird, was Debray bezweifelt hatte. Nach Winkler's Berechnung würden schon 4 Oefen à 5 Retorten die ganze derzeitige Production von 3000 Tonnen Vitriolöl jährlich liefern können.

Sulfate und Salzsäure. C. Hensgen[1]) hat seine Versuche[2]) über die Einwirkung des Salzsäuregases auf Sulfate fortgesetzt. Wasserfreies Magnesiumsulfat wird erst bei beginnender Rothgluth durch Chlorwasserstoffgas zersetzt. Der Uebergang in Magnesiumchlorid wurde nicht vollständig erzielt. Bittersalz ($MgSO^4 + 7H^2O$) schmilzt im Salzsäuregas schon bei gewöhnlicher Temperatur und die klare Flüssigkeit scheidet nach einiger Zeit unter Salzsäureabsorption ein Krystallpulver aus, dessen Analyse annähernd die Formel $MgSO^4 + 6H^2O$ ergab. Es scheint, dass beim Ueberleiten des Salzsäuregases zunächst das Krystallwasser damit gesättigt wird (die aufgenommene Gasmenge entspricht der Löslichkeit des Gases in der als Krystallwasser vorhandenen Wassermenge); da nun wasserfreies Magnesiumsulfat in Salzsäure sehr wenig löslich ist, so findet Abscheidung desselben statt, sobald das Krystallwasser zu concentrirterer Salzsäure wird.

Kupfervitriol wird durch trockenes Chlorwasserstoffgas vollständig nach der Gleichung $CuSO^4 + 2HCl = CuCl^2 + H^2SO^4$ zersetzt, wobei das Chlorid sich in grünen Nadeln abscheidet.

Albert B. Prescott[3]) verdampfte die Lösungen vieler schwefelsaurer Salze mit überschüssiger Salzsäure und bestimmte die Menge des gebildeten Chlorids.

B. Delachanal[4]) veröffentlichte eine Tabelle, welche aus dem specif. Gewicht (resp. nach Baumé's Graden) bei 15° den Gehalt von Kaliumsulfocarbonatlösungen an Sulfocarbonat und an CS^2 in Procenten angibt. Bei reicheren Lösungen, welche 30 bis 40° B. zeigen und eine hellorange Farbe besitzen, liege der durch andere Stoffe bedingte Fehler bei der Beobachtung des spec. Gew. unter $^1/_{100}$.

Selen. Die Atomgewichtsbestimmung des Selens, bei welcher Otto Peterson und Gustav Ekmann[5]) die Zahl 79,08 erhielten, ist bereits früher erwähnt worden[6]).

Seine Untersuchungen[7]) über den Einfluss des Lichts auf die electrische Leitungsfähigkeit des Selens hat W. G. Adams in Gemeinschaft mit R. E. Day[8]) weiter fortgesetzt. Als Resultate sind weiter den früher angeführten Beobachtungen noch folgende anzureihen:

1) Berl. Ber. **10**, 259.
2) S. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 8.
3) Ch. News. **36**, 178.
4) Ann. chim. phys. [5], **12**, 141.
5) Bull. soc. chim. **27**, 205.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 17.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 18.
8) Phil. Mag. [5], **3**, 295.

Bei Selenstücken von geringem Widerstand und von einem schwachen Strom durchflossen, wurde wahrgenommen, dass das Licht den Widerstand erhöht, wenn dasjenige Ende des Selenstücks, an welchem der Strom vom positiven Pol der Batterie eintritt, beleuchtet wird; dass aber der Widerstand vermindert wird, wenn dasjenige Ende, bei welchem der positive Strom das Metall verlässt, dem Lichte ausgesetzt ist. Die Vff. versuchten diese Beobachtungen mit der Annahme zu erklären, dass das vom Lichte getroffene amorphe Selen in einen krystallinischen Zustand übergehe, wodurch electrische Ströme hervorgerufen werden könnten. Das krystallinisch gewordene Selen leite auch einen das Selen passirenden Strom besser wie das amorphe.

A. Ditte's Arbeit über die Einwirkung von Chlorwasserstoffgas, Brom- und Jodwasserstoffgas auf Selenigsäure-Anhydrid und Tellurigsäure-Anhydrid wurde früher [1]) besprochen; ausführlicher ist sie in der unten citirten Quelle [2]) zu finden.

Tellur- und Selenverbindungen des Zinks und Cadmiums beschrieb J. Margottet [3]). Tellur und Zink vereinigen sich beim Erhitzen unter heftigem Erglühen zu einer aus mikroskopischen Krystallen bestehenden Masse, welche Metallglanz besitzt und ein zinnoberrothes Pulver liefert. Es sublimirt in einem langsamen Wasserstoffstrom und bildet grössere rubinrothe Krystalle, welche anscheinend hexagonale Prismenform besitzen, aber doch dem regulären System angehören. Die Zusammensetzung entspricht der Formel ZnTe. Die Dichte bei 15° ist 6,34.

Tellurcadmium, CdTe, entsteht auf analoge Weise und bildet schwarze glänzende Krystalle des regulären Systems mit hexagonalem Habitus. Spec. Gew. bei 15° ist 6,20.

Selen und Zink vereinigen sich beim Erhitzen kaum miteinander, da ersteres abdestillirt; dagegen liess sich Selenzink durch starkes Erhitzen (Glühhitze) von Zink in Selenwasserstoff erhalten. Letzteres wurde durch Vereinigung von Wasserstoff und Selen bei etwa 400° dargestellt. Das zuerst gebildete, gelbe, pulverförmige Selenzink verwandelt sich beim Erhitzen in einem ganz langsamen Wasserstoffstrom in röthlichgelbe Krystalle, deren Form mit jener der Tellurverbindungen des Zinks und Cadmiums identisch ist. Zusammensetzung ist ZnSe; spec. Gew. bei 15° ist gleich 5,40.

Selencadmium lässt sich gleichfalls kaum aus den Elementen zusammensetzen, wird aber bei schwacher Rothglühhitze aus Cadmium und Selenwasserstoff erhalten; es sublimirt leicht im Selenwasserstoffstrom bei dunkler Rothgluth.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 18, 19 u. 20. 3) Compt. rend. **84**, 1293.
2) Ann. chim. phys. [5], **10**, 82.

Die prismatisch erscheinenden Krystalle gehören nicht dem regulären System an; sie sind schwarz, aber rothgelb durchscheinend; ihre Zusammensetzung ist CdSe und ihre Dichte 5,80.

Tellur. Tellurerze. Bunsenin nannte Josef Alexander Krenner[1]) R. Bunsen zu Ehren (der Name Bunsenit ist schon einem andern Mineral beigelegt worden) ein in Nagyág gefundenes neues Tellurerz. Krystallform: rhombisch; Farbe: grau. Die qualitative Analyse ergab Gold und Tellur. G. vom Rath[2]) beschrieb das gleiche Mineral, nannte es aber Krennerit.

F. A. Genth[3]) beschrieb einige Vorkommen von gediegenem Tellur; ferner folgende Tellurerze: Hessit, goldhaltiges Tellursilber (58,79 % Ag, 0,103 % Au); Coloradorit, HgTe; Calaverit ($^7/_8$ Au, $^1/_8$ Ag) Te^2; Tellurit, TeO^2; Magnolit, Hg^2TeO^4 und Ferrotellurit, $FeTeO^4$.

Stickstoff. Bei der Gewinnung des Stickstoffs aus der Luft durch Ueberleiten derselben über glühendes Kupfer wird dessen Oberfläche rasch oxydirt und wirkungslos; desshalb empfehlen Harcourt und Lupton[4]) die Luft zunächst durch conc. Ammoniakflüssigkeit zu leiten, worauf das abdunstende Ammoniak das gebildete Kupferoxyd continuirlich wieder reducirt, so dass die Operation mit wenig Kupfer ununterbrochen fortgeführt werden kann, solange noch Ammoniak disponibel ist. Man soll einen absolut reinen Stickstoff nach der Gleichung $3(^2N^2+O)+2NH^3=3H^2O+7N^2$ erhalten; der Prozess liefert somit allen Stickstoff der Luft und des Ammoniaks, indem sich O und H derselben zu Wasser verbinden, das Kupfer ist nur ein Ueberträger der Reaction und bleibt unverändert zurück.

Zur Bereitung von Stickstoff empfiehlt W. Gibbs[5]) den gemischten Lösungen von Natriumnitrit und Ammoniumsulfat eine concentrirte Lösung von Kaliumbichromat im Ueberschuss zuzufügen und zu erwärmen.

Condensation von Stickstoff und Luft. Nach L. Cailletet's[6]) Versuchen wird trockener und reiner Stickstoff, welcher sich bei + 13° unter einem Druck von 200 Atmosphären befindet, durch plötzliches Ausdehnen zu einem flüssigen Staub condensirt, dessen Tröpfchen merkliche Grösse besitzen. Die Dauer der Erscheinung ist etwa 3 Secunden. Da sich nach den Beobachtungen des Vfs. auch Sauerstoff verdichten lässt, so war somit die Möglichkeit die atmosphärische Luft zu condensiren, nachgewiesen;

1) Pogg. Ann. [2], **1**, 636.
2) Groth. Z. **1**, 614; Berl. Monatsber. 1877, 292.
3) Groth's Zeitschr. **2**, 1.
4) Arch. Pharm. [3], **11**, 453. Pharm. Z. Russl. **16**, 174.
5) Berl. Ber. **10**, 1387.
6) Compt. rend. **85**, 1270.

der directe Versuch unter Anwendung trockener und kohlensäurefreier Luft bestätigte vollständig diese Erwartung.

Ammoniakbildung. Nach Maxwell-Lyte[1]) soll sich Ammoniak bilden, wenn ein Gemenge von Stickstoff und Wasserdampf auf eine Antimon-Kaliumlegirung einwirkt. Vf. hat ein Patent für die Gewinnung von Ammoniak nach diesem Verfahren in Engtand genommen (!)

Das Verhalten des Hydroxylamins gegen alkalische Kupferlösung (Fehling'sche Lösung) wurde von Jul. Donath[2]) eingehend geprüft. Bei der Zersetzung des salzsauren Salzes zeigten sich nur Spuren von Ammoniak, dagegen bestand das entwickelte Gas aus reinem Stickoxydul, welches sämmtlichen Stickstoff des Hydroxylamins enthält. Das bei der Zersetzung ausgeschiedene Kupferoxydul wurde bestimmt und es ergab sich, dass die Oxydation des Hydroxylamins genau nach der Gleichung: $2NH^3O + O^2 = N^2O + 3H^2O$ erfolgt. Da sämmtlicher Stickstoff als Stickoxydul austritt, so scheint es unwahrscheinlich, dass im Hydroxylamin die Hydroxylgruppe enthalten sein sollte. Auch Berthelot kam bei thermochemischen Untersuchungen zu ähnlichen Schlüssen. (S. auch die neuere Arbeit Lossen's Ann. Ch. **186**, 1 etc. im Ber. über org. Ch.)

Die Bestimmung des Hydroxylamins führt W. Meyeringh[3]) durch Titrirung mittelst Jodlösung aus, wobei indess die entstehende Jodwasserstoffsäure durch Natriumphosphat oder Magnesia zu neutralisiren ist, Kaliumcarbonat neutralisire nicht genügend. Am besten setzt man im Voraus Magnesia zu, fügt Jodlösung im Ueberschuss bei und titrirt mit Natriumhyposulfit zurück. 1 Mol. Hydroxylamin wird genau durch 2 At. Jod oxydirt nach der Gleichung $2NH^3O + 2J^2 = N^2O + H^2O + 4HJ$. Die Richtigkeit dieser Gleichung wurde vom Vf. durch volumetrische Bestimmung des entweichenden Gases controlirt.

Während bei directem Titriren mit Permanganat keine übereinstimmenden Resultate zu erhalten sind, kann die Titrirung völlig genau durch Oxydation mittelst Ferrisulfat bei 80—90° und Titriren mit Chamaeleon ausgeführt werden. Auf 1 Mol. Hydroxylamin kommt 1 Atom Sauerstoff nach der Gleichung $2Fe^2(SO^4)^3 + 2NH^3OHCl = 4FeSO^4 + 2H^2SO^4 + N^2O + H^2O + 2HCl$.

Chromsäure resp. Kaliumbichromat oxydirt Hydroxylamin zwar schon in der Kälte, der Zersetzungsprozess verläuft aber nicht regelmässig, so dass dem entweichenden N^2O auch NO beigemengt ist.

Kochende Fehling'sche Lösung wird durch Hydroxylamin

---

1) Dingl. pol. J. **223**, 549.
2) Berl. Ber. **10**, 766. Ch. News. **35**, 208.
3) Berl. Ber. **10**, 1940.

entfärbt und diese Reaction verläuft genau nach der Gleichung $2NH^3O + CuO = N^2O + 2Cu^2O + 3H^2O$, so dass auch Fehling'sche Lösung zum Titriren benutzt werden kann. Vf. hat diese Beobachtung schon vor J. Donath[1]) in einer holländischen Dissertation publicirt.

Salzsaures Hydroxylamin zerfällt beim Erhitzen in geschlossenen Röhren auf 200° wahrscheinlich nach der Gleichung $3(NH^3O \cdot HCl) = NH^4Cl + N^2 + 3H^2O + 2HCl$.

Durch Zusammenkrystallisiren von schwefelsaurem Hydroxylamin mit Aluminiumsulfat entsteht leicht der in Octaedern krystallisirende Hydroxylamin-Alaun mit $24H^2O$; ebenso konnte ein Chromhydroxylamin- und ein Eisenhydroxylamin-Alaun erhalten werden. Ferner wurde das Magnesiumdoppelsalz $MgSO^4(NH^3OH)^2SO^4 + 6aq$ durch Vermischen der betreffenden Sulfatlösungen dargestellt. Ein Platindoppelsalz konnte nicht in ganz reinem Zustand erhalten werden, da es mit $PtCl^4$ fast gleiche Löslichkeit besitzt.

Condensation des Stickoxydgases. Dasselbe wurde von Cailletet[2]) bei — 11° durch 104 Atmosphären Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet. Bei + 8° befand es sich selbst bei 270 Atmosphären Druck noch im Gaszustand. (Methan lieferte bei 7° und 180 Atmosphären Druck nach rascher Druckverminderung einen Nebel, wie man ihn bei rascher Verminderung des über flüssiger Kohlensäure lastenden Druckes beobachtet.) Der »kritische Punkt« (d. h. die Temperaturgrenze, über welcher ein Gas bei keinem Druck, selbst wenn er noch so gross ist, flüssig wird) liegt daher, wie Berthelot schliesst, für Stickoxyd zwischen + 8° und — 11°.

Stickoxydgas wird durch längere Berührung mit alkalischer Pyrogallussäure unter Sauerstoffabsorption in Stickoxydul übergeführt, ohne Bildung von salpetrigsauren Salzen (J. W. Thomas[3])).

Nach W. J. Russel und W. Lapraik[4]) bildet sich jedoch stets auch salpetrigsaures Salz und Stickstoff. Selbst durch Wasser wird Stickoxyd bei längerem Erwärmen fast vollständig in Stickoxydul und Stickstoff verwandelt.

Nitrosylsilber und die untersalpetrige Säure. Divers[5]) hatte früher mitgetheilt, dass bei Behandlung einer Salpeterlösung mit Natriumamalgam, darauffolgender Neutralisirung mit Essigsäure und Zusatz von Silbernitrat ein gelbes Silbersalz entstehe, aus dessen Analyse, obwohl die Substanz nicht ganz rein war, die Formel NOAg entnommen werden müsse. W. Zorn[6]) hat die Darstellung dieser Verbindung wiederholt und den grünlich-gelben

1) Berl. Ber. **10**, 766.
2) Compt. rend. **85**, 1016 u. 1017.
3) Ch. Soc. J. Juli 1877.
4) ibid.
5) Ch. News. **23**, 206.
6) Berl. Ber. **10**, 1306.

Niederschlag durch Auflösen in sehr verdünnter Salpetersäure und vorsichtiges Ausfällen mit Ammoniak gereinigt. Mit geringerem Aufwand an Natrium erhält man denselben Körper durch Reduction des Kaliumnitrits mit Natriumamalgam. Die Analyse des rein gelb gefärbten Körpers führt in der That zu der Formel NOAg und ist derselbe als Nitrosylsilber oder untersalpetrigsaures Silber zu bezeichnen. Er löst sich ohne Rückstand in Salpetersäure und in Ammoniak und kann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden. In trockenem Zustand kann das Nitrosylsilber längere Zeit auf 100° erhitzt werden, ohne sein Gewicht zu verändern. Die von Divers gemachte Beobachtung, dass das Nitrosylsilber durch Essigsäure in Stickoxydul und Silberoxyd gespalten wird, zeigt, dass das Stickoxydul das Anhydrid der dem Salz zu Grunde liegenden untersalpetrigen Säure ist:

$$O{=}N{-}Ag;\ O{=}N{-}H;\ \underset{\diagdown\,\diagup\atop O}{N{=}N}$$

Das Nitrosylsilber ist im höchsten Grade reactionsfähig und wirkt z. B. schon in der Kälte sehr heftig auf Jodmethyl, -äthyl etc. ein. Mit der weiteren Untersuchung der Reactionsproducte des Nitrosylsilbers ist Vf. beschäftigt.

J. D. van der Plaats [1]) hat die Versuche von Divers ebenfalls wiederholt und gibt zur Darstellung des untersalpetrigsauren Silbers (Nitrosylsilbers) folgende Vorschrift: 40 gr. Kaliumnitrit werden in 120 cc. Wasser gelöst und in die Lösung Natriumamalgam (1 Thl. Na auf 30 Thle. Hg) in Portionen von 5 gr. nach und nach eingetragen. Es entwickelt sich in heftiger Weise ein Gasgemenge von etwa 40 % N und 60 % N^2O; man kühlt ab, um die Reaction zu mässigen und hört mit dem Amalgamzusatz auf, wenn dieses nicht mehr oxydirt wird. Die alkalische Flüssigkeit ist dann mit Essigsäure zu neutralisiren und mit $AgNO^3$ zu fällen. Der aus Silberacetat und Silberhyponitrit bestehende Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch Silbersulfat zurückbleibt, während das Hyponitrit sich löst. Aus seiner Lösung wird es durch Neutralisation mit NH^3 als schön gelbes Pulver gefällt. Diese Ausbeute betrug auf 40 gr. KNO^2 nur etwa 6 gr. Die Analyse stimmt in der That auf die von Divers angegebene Formel. Die Substanz bildet ein amorphes, blassgelbes Pulver, welches durch zerstreutes Licht nicht zersetzt wird, unlöslich in Wasser ist und sich erst über 110° zu zersetzen beginnt. Beim Glühen hinterbleibt reines Silber; bei raschem Erhitzen auf 150° explodirt der Körper unter Entwicklung brauner Dämpfe. Säuren lösen das Silberhyponitrit leicht; die

1) Berl. Ber. **10,** 1507.

untersalpetrige Säure selbst erhält man am leichtesten durch Zersetzung des Salzes mittelst nicht ganz ausreichender Salzsäure. Die klare farblose Lösung der Säure zersetzt sich allmählig, so dass nach einigen Wochen die Flüssigkeit fast neutral reagirt; als Zersetzungsproducte sind wahrscheinlich Stickoxydul und Wasser anzunehmen. Die freie Säure (und analog das Silbersalz) wird durch conc. H^2SO^4 in Wasser und reines Stickoxydul zersetzt, wodurch bewiesen ist, dass der Säure die Formel HNO zukommt. Andere Salze der Säure konnten noch nicht in festem Zustand erhalten werden.

Schönbein hatte angegeben, dass Ozon bei Gegenwart eines Alkalis freien Stickstoff zu Salpetersäure oxydire. Bei diesen Versuchen sind indess verschiedene Fehlerquellen unberücksichtigt geblieben, welche Berthelot[1]) bei Wiederholung dieses wichtigen Versuches umging. Statt des von Schönbein benutzten Kalkwasser diente Barytwasser, welches sich als frei von Nitrat erwiesen hatte. Das Sauerstoffgas wurde durch Phosphor oder durch dunkle electrische Entladung ozonisirt. Das in letzterer Weise ozonisirte Gas enthielt 23 mgr. im Liter. Zu dem in Flaschen eingeleiteten Ozonsauerstoff wurde Barytwasser gegossen und unter öfterem Umschütteln damit während einer Nacht in Berührung gelassen. Bei der nun folgenden Prüfung wurden nur Spuren von Nitrat gefunden, die wohl anderen Quellen als der Oxydation des Stickstoffs ihr Vorhandensein verdankten. Freier Stickstoff wird somit auch bei Gegenwart von Alkali durch Ozon nicht oxydirt.

Aus dem Umstande, dass die Dämpfe von salpetriger und Untersalpeter-Säure genau die gleichen Absorptionsspectren zeigen, ferner aus den Beobachtungen von Salet[2]) einerseits und Berthelot[3]) andererseits schliesst James Moser[4]), dass die Dämpfe der salpetrigen Säure ein Gemenge von NO^2 und NO sind. Die Farbe der Dämpfe beider Substanzen kommt dem NO^2 zu.

Nitratbildung durch Organismen. Th. Schlösing und A. Müntz[5]) waren durch frühere Versuche zur Ansicht gelangt, dass die Nitratbildung in stickstoffhaltigen organischen Stoffen, welche in der Erde oder im Wasser enthalten sind, durch die Gegenwart gewisser Organismen bedingt ist, welche durch Siedetemperatur und durch Chloroform vernichtet werden, so dass, wenn kein neuer Zutritt jener Organismen gestattet ist, die Nitrification sistirt wird; durch Zufügung einer minimalen Menge in Nitrification begriffener Stoffe beginnt der Process von Neuem.

1) Compt. rend. **84,** 61. Bull. soc. chim. **27,** 160.
3) Compt. rend. **67,** 488.
3) Compt. rend. **77,** 1450.
4) Pogg. Ann. [2], **2,** 139.
5) Compt. rend. **84,** 301; **85,** 1018.

R. Warington[1]) bestätigt die von Schlösing und Müntz ausgesprochene Ansicht, dass Salpeterbildung durch Organismen hervorgebracht sei. Carbolsäure, Schwefelkohlenstoff und Chloroform verhindern die Salpeterbildung vollständig. Dunkelheit scheint eine der wichtigsten Bedingungen für die Oxydation der stickstoffhaltigen organischen Substanz oder des Ammoniaks zu sein.

Schönbein's Reaction auf Nitrate. H. Storer[2]) discutirte in einer längeren Abhandlung die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Schönbein'schen Reaction auf Salpetersäure resp. Nitrate.

Bestimmung der Salpetersäure und salpetrigen Säure. G. Lunge[3]) prüfte bei Gelegenheit des Studiums der Einwirkung schwefliger Säure auf »Nitrose« die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der salpetrigen und der Salpetersäure. Das Fresenius'sche Verfahren, die Bestimmung der Salpetersäure durch partielle Oxydation einer bekannten Menge Eisen und Rücktitrirung mittelst Chamäleon bewies sich als durchaus zuverlässig, dagegen ergab die Siewert'sche Methode (Reduction in alkalischer Lösung durch Zink und Eisen) stets 16—18 Proc. zu niedrige Resultate, obwohl Ammoniakverlust völlig vermieden war. Auch die Modification von Hager und die Methode von F. Schulze gaben kein besseres Resultat.

Zur Prüfung der Bestimmungsmethode der salpetrigen Säure wurde eine künstliche Nitrose durch Auflösen einer gewogenen Menge Silbernitrits in concentrirter Schwefelsäure hergestellt. Die Angabe C. A. Winkler's, dass man ohne Verlust die Nitrose mit dem 4fachen Volum concentrirter Schwefelsäure mischen, in viel Wasser giessen und mit Chamäleon austitriren könne, fand sich nicht bestätigt, da beim Verdünnen Stickoxyd verloren geht. Dagegen konnten beim Einfliessenlassen der Nitrose in die Permanganatlösung übereinstimmende Resultate erhalten werden. Zweckmässig ist es hierbei, die Temperatur auf 30—40^0 zu erhalten, weil die Oxydation in der Kälte nur langsam erfolgt. Mit gewöhnlicher Fabriknitrose kann zwar auch bei Anwendung eines kleinen Kunstgriffs (Schichten der Chamäleonlösung über der Nitrose) mit Permanganat direct titrirt werden, doch sind die Resultate nur für den Fabrikgebrauch hinreichend genau.

Die Gerstenhöfer'sche Titrirung durch Einfliessenlassen der Nitrose in Kaliumbichromat bis zum Eintritt blaugrüner Färbung liefert nicht sehr abweichende Zahlen, indess ist der Endpunkt weniger scharf zu erkennen.

---

1) Ch. Soc. J. Dec. 1877.
2) Ch. News **36**, 115.
3) Berl. Ber. **10**, 1073; Ch. News **36**, 145.

Die Siewert'sche Methode (Reduction zu NH^3) gab wie erwähnt ein ungünstiges Resultat, das Verfahren P. Hart's, welcher salpetersauren Harnstoff anwendet, ist gar nicht zu gebrauchen; die von Crowder vorgeschlagene Modification dieses Verfahrens gab zwar bessere, aber viel zu wenig constante Resultate.

Die Bestimmung von salpetriger und Salpetersäure neben einander gelingt in ein und demselben Kochkolben mit Kautschukventil, wenn man erst die salpetrige Säure durch Permanganat oxydirt, dann ein gemessenes Volum Eisenlösung von bekanntem Titre zusetzt und wie bei der Bestimmung der Salpetersäure für sich verfährt; von der beim Rücktitriren mit Permanganat angezeigten, der sämmtlichen jetzt vorhandenen Salpetersäure entsprechenden Cubiccentimeterzahl muss man 1½ mal die Menge des zuerst für N^2O^3 verbrauchten Permanganat's abziehen, um als Differenz die der ursprünglich vorhandenen Salpetersäure entsprechenden Cubiccentimeter zu erhalten. — Schliesslich analysirte Vf. eine annähernd gesättigte Fabrik-Nitrose und fand darin 4,13 gr. N^2O^3 auf 100 cbcm. der Nitrose, aber keine Salpetersäure. Winkler und Kolb fanden zwar Salpetersäure in den von ihnen untersuchten Nitrosen, doch ist dies vielleicht in der analytischen Methode gelegen; Winkler verdünnte z. B. die Nitrose, was zu Verlusten an salpetriger und Bildung von Salpetersäure führt.

S. W. Johnson [1]) beschreibt kritische Versuche über Thorpe's und über Bunsen's Salpetersäurebestimmungsmethoden. Erstere besteht bekanntlich in der Reduction der Salpetersäure in neutraler oder alkalischer Lösung mittelst verkupfertem Zink, dem von Gladstone und Tribe zuerst beschriebenen Reductionspaar, letztere in Reduction mittelst des Eisen-Zink-Paares. Thorpe's Methode gab stets viel zu wenig Ammoniak, weil sich Stickoxydgas bildete, Bunsen's Methode ergab von 0,35 bis 0,60 Proc. zu niedrige Resultate.

Phosphor. Hypophosphite. Patrouillard [2]) erwähnte die charakteristischen (bereits bekannten) Reactionen der unterphosphorigsauren Salze und bemerkt dabei, dass Natriumhypophosphit in 2 Thl. Wasser, sowie in 15 Thln. Alkohol von 90° löslich ist.

Phosphorige Säure. Zur Darstellung von krystallisirter phosphoriger Säure empfiehlt H. Grossheintz [3]), um das Abdampfen der Lösung zu vermeiden, Phosphortrichlorid auf 60° zu erhitzen und seinen Dampf mit Hülfe eines Luftstroms durch zwei

1) Sill. Americ. J. [3], **13**, 261.
2) Arch. Pharm. [3], **11**, 455.
3) Pharm. Z. Russl. **16**, 656. Bull. soc. chim. **27**, 433.

Flaschen zu leiten, von welchen jede etwa 100 gr. auf 0° abgekühltes Wasser enthält. Nach 4 Stunden etwa ist der Inhalt der ersten Flasche mit PCl^3 gesättigt und in einen dicken Krystallbrei übergegangen, den man auf einem mit Asbest verstopften Trichter absaugt. Die Krystalle werden dann noch drei Mal mit sehr wenig Wasser von 0° ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Sie sind reine phosphorige Säure. Der Inhalt der zweiten Flasche kann zu einer weiteren Operation verwendet werden.

Unterphosphorsäure. Nach Pelletier soll bei der langsamen Oxydation des Phosphors an der Luft bei Gegenwart von Wasser sog. phosphatische Säure entstehen, welche eine constante Sauerstoffmenge besitzt und sich nicht weiter oxydirt. Dulong hatte aus der Analyse die Formel P^2O^9 abgeleitet, mit kaum geringerer Wahrscheinlichkeit würde sich auch die Formel PO^4 aus den analystischen Resultaten berechnen lassen und manche Chemiker glaubten, die phosphatische Säure auch als eine Verbindung von phosphoriger mit Phosphorsäure ansehen zu müssen. Neuerdings hat Th. Salzer[1]) das Studium der sog. phosphatischen Säure wieder aufgenommen und erhielt aus dem durch langsame Oxydation des Phosphors gebildeten sauren Syrup auf Zusatz von kohlensaurem oder essigsaurem Natrium ein schwerlösliches saures Salz einer besonderen Säure des Phosphors, welche er Unterphosphorsäure nennt. Durch Umsetzen mit Bleisalzen kann unterphosphorsaures Blei dargestellt werden, welches in Wasser suspendirt sich durch H^2S zerlegen lässt und eine wässrige Lösung der freien Unterphosphorsäure liefert. Eindampfen in der Kochhitze verträgt diese Säure nur bis zu einer bestimmten Concentration, wesshalb das Abdampfen bis zur Syrupconsistenz nur bei etwa 30° stattfinden sollte, da die Säure sonst in phosphorige Säure und Phosphorsäure zerfällt. Ein krystallisirtes Hydrat oder das Anhydrid ist noch nicht dargestellt worden.

Das saure unterphosphorsaure Natrium, $NaHPO^3 + 3H^2O$ wurde durch Umkrystallisiren rein erhalten; es krystallisirt im monoklinen System (Krystallmess. s. Abh.) und löst sich in 45 Thln. kaltem, aber schon in 5 Thln. kochendem Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit auf. Beim Erhitzen verliert das Salz Wasser und geht unter Entzündung des zur Constitution gehörigen Wasserstoffs in metaphosphorsaures Natrium über. Das bei 100° getrocknete Salz schmilzt bei 250° und wird bei Rothgluth langsam unter Austritt brennenden Wasserstoffs zersetzt; der Rückstand enthält Phosphornatrium. Durch Kaliumpermanganatlösung wird das Salz zu Phosphat oxydirt und es konnte

1) Ann. Ch. **187**, 322.

in dieser Weise durch Titriren die zur Oxydation nöthige Sauerstoffmenge gefunden werden.

Neutrales unterphosphorsaures Natrium, $Na^2PO^3 + 5H^2O$, wird durch Vermischen gleicher Gewichte von saurem Hypophosphat und Natriumcarbonat in wässriger Lösung in seideglänzenden Krystallen gewonnen. Nach dem Wiederauflösen und Krystallisiren erhält man kein einheitliches Product mehr, sondern ein Gemenge von zwei oder drei verschiedenen Salzen.

Unterphosphorsaures Blei, $PbPO^3$, ist ein weisses, in verdünnter Salpetersäure lösliches Pulver. Ueber 120° erhitzt, verglimmt es zu einer schwarzen Masse.

Die Unterphosphorsäure, H^2PO^3, aus dem Bleisalz dargestellt, ist zweibasisch; sie zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Phosphorsäure und phosphorige Säure. Molybdänsaures Ammonium und Salzsäure geben keinen gelben Niederschlag mit Unterphosphorsäure, wohl aber beim Erwärmen mit Salpetersäure oder chlorsaurem Kalium. Quecksilberchlorid und Goldchlorid werden durch Unterphosphorsäure nicht reducirt. Silbernitrat bildet einen weissen Niederschlag, welcher bei Kochhitze nicht geschwärzt wird und sich in viel Salpetersäure und in Ammoniak löst. Magnesiumsulfat erzeugt mit neutralem Hypophosphat sogleich einen krystallinischen Niederschlag; Chlorbaryum wird ebenfalls gefällt, auch durch das saure Natriumsalz; Alaun und Zinkvitriol geben nach einiger Zeit gelatinöse Niederschläge. Vf. ist mit der Darstellung verschiedener Salze der Unterphosphorsäure beschäftigt.

Phosphorsäure. Darstellung derselben. Krauthausen[1]) beschrieb die Manipulationen bei der Darstellung von Phosphorsäure aus Phosphor mittelst Salpetersäure und empfiehlt eine Säure von 1,197 spec. Gew.

Bestimmung der Phosphorsäure. Zu einer von Eggertz angegebenen Methode der Phosphorbestimmung als Phosphorsäure-Ammoniummolybdat, wobei der gelbe Niederschlag gewogen werden soll, machte Sergius Kern[2]) die längst bekannte Abänderung, den Niederschlag in phosphorsaures Ammonium-Magnesium überzuführen.

Die Bestimmung des Phosphors durch directe Wägung des mit Ammoniummolybdat erhaltenen Niederschags, welcher 3,73 Proc. Phosphorsäure enthält, ist nach Boussingault sicherer als durch Wägung des nach dem Wiederauflösen mit Magnesiamixtur entstehenden Niederschlags. Champion und Pellet[3]) constatirten, dass die Concentration der Flüssigkeit einen Einfluss

---

1) Arch. Pharm. [3], **10**, 410.
2) Ch. News **35**, 1.
3) Bull. soc. chim. **27**, 6.

auf die zur Fällung nöthige Zeit ausübt. Vf. geben dann ein rasch zum Ziel führendes Verfahren an, welches ebenso für die Bestimmung der Arsensäure benutzt werden kann. Der Niederschlag enthält 5,1 Proc. Arsensäure oder 3,3 Proc. Arsen.

Jenkins hatte angegeben, dass es bei Phosphorsäurebestimmung durch Fällung mit molybdänsaurem Ammonium u. s. w. nicht nöthig sei, etwa anwesende Kieselsäure vorher zu entfernen; R. W. Atkinson[1]) bringt jedoch Belege, dass die Kieselsäure unbedingt zuvor entfernt werden muss.

Fällung von Phosphaten durch Ammoniak. H. Pellet[2]) stellte Versuche an über die Fällung der Phosphorsäure durch Ammoniak bei Gegenwart von Kalk, Baryt, Magnesia, Thonerde und Eisenoxyd. Genügt die Menge des Kalks zur Ueberführung der Phosphorsäure in dreibasisches Salz, so enthält der Niederschlag $Ca^3P^2O^8$, Thonerde und Eisenhydroxyd; sättigt der Kalk nur einen Theil der Säure, so bildet sich $Ca^3P^2O^8$, $Mg^2H^2P^2O^8$, Thonerde und Eisenhydroxyd; genügen Kalk und Magnesia zusammen nicht zur Fällung der Phosphorsäure, so besteht der Niederschlag aus $Ca^3P^2O^8$, $Mg^2H^2P^2O^8$, $Ba^3P^2O^8$, Thonerde und Eisenhydroxyd.

Arsen. Zur Prüfung von Arsenflecken auch bei Gegenwart von Antimon empfiehlt R. S. Tjaden Modderman[3]) den Fleck in einem Tropfen Chlornatron aufzulösen (ein Ueberschuss desselben macht die Reaction weniger empfindlich) und mit ein wenig rauchender Salzsäure und einigen Körnchen Zinn zusammenzubringen, worauf bei Anwesenheit von Arsen nach einiger Zeit ein brauner Ring um die Zinnstückchen zu beobachten ist. An der Luft trocknet die Masse ein und erscheint dann als braune Materie mit Nadeln von Zinnchlorür durchzogen. Natürlich wird man eine Gegenprobe mit den angewandten Materialien ohne Arsenfleck vornehmen. Da Antimon diese Reaction nicht gibt, so kann auch bei seiner Anwesenheit auf Arsen geprüft werden; gewöhnlich löst sich dabei auch der Antimonfleck ganz auf.

Arsenige Säure und verschiedene anorganische Säuren. Die Wirkung der arsenigen Säure auf verschiedene Säuren wurde von Henry B. Parsons[4]) geprüft, indess zeigten sich die meisten Säuren indifferent, das Verhalten der übrigen ist bereits bekannt.

Arsenoxysulfid des Bariums. L. F. Nilson[5]) erhielt früher aus der Mutterlauge des Salzes $2BaS \cdot As^2S^3 + 5H^2O$ einen gelben krystallinischen Niederschlag, für welchen die Formel $5BaS \cdot 2As^2S^3 +$

1) Ch. News **35**, 127.
2) Bull. soc. chim. **27**, 105.
3) Maandblad vor Natuurwetenschappen **7**, Nro. 7.
4) Ch. News **35**, 235.
5) J. pr. Ch. **16**, 93.

$6H^2O$ als möglich hingestellt wurde. Indess stimmt die Analyse nicht gut hiermit überein und unter der Voraussetzung, dass der Schwefel etwas zu hoch und das Arsen etwas zu niedrig gefunden wurde, ergibt sich ein Verlust, welcher ausser durch Wasser auch durch anwesenden Sauerstoff veranlasst zu sein scheint. Hieraus folgt, dass das Salz ein Oxysulfid sein und die der Analyse entsprechende Zusammensetzung $5BaS \cdot 2As^2S^2O + 6H^2O$ besitzen muss. Eine Stütze findet die Annahme dieser Formel auch darin, dass aus der Mutterlauge des Salzes noch ein Baryumsulfarsenitarsenat $5BaS \left\{ \begin{matrix} As^2S^3 \\ As^2S^5 \end{matrix} \right. + 8H^2O$ krystallisirte, welches also ganz dieselbe Sättigungsstufe zeigte.

Bestimmung des Arsens als As^2O^5. Eine zweckmässige Bestimmung des Arsens besteht darin, dass man das As^2S^3 durch HNO^3 (spec. Gew. 1,42) in einem Porzellantiegel oxydirt, auf einem Wasserbad bis zur vollständigen Verjagung des Wassers und der überschüssigen Säure erwärmt und dann auf einem Sandbad erhitzt, bis das Gewicht nicht mehr abnimmt. Zur Bestimmung des Arsens in As^2O^3 ist das spec. Gew. 1,2 die richtige Concentration für die Salpetersäure (V. C. Vaughan und S. J. Douglass).

Antimon. Zur Nachweisung sehr kleiner Mengen von Antimon, besonders auch bei Gegenwart von Arsen, empfiehlt L. F. Nilson[2]) die zu prüfende Flüssigkeit zu einer mit gleichem Vol. gesättigter schwefliger Säure versetzten Natriumhyposulfitlösung zu fügen und zum Kochen zu erhitzen. Zunächst entsteht eine vorübergehende Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel und dann opalisirt die Flüssigkeit sehr charakteristisch roth mit bläulichem Reflex, wie bei der Reduction von seleniger Säure. (Das Opalisiren rührt ohne Zweifel von entstandenem Antimonzinnober her. Ref.)

Trennung des Antimons von Arsen. Bunsen's Methode Antimon von Arsen zu trennen, welche bekanntlich auf der Unlöslichkeit des Antimontrisulfids und der Löslichkeit des Arsentrisulfids in Kaliumbisulfit beruht, ist nach L. F. Nilson[3]) vollkommen unbrauchbar, wie durch zahlreiche Versuche über das Verhalten der beiden Sulfide nachgewiesen wird. Die Ursache ist das bei der Reaction entstehende Hyposulfit; hat sich dasselbe hinreichend gebildet, so fällt alles zuvor gelöste Antimon nebst einem Theil des Arsens nieder und bleibt zurück, wenn man nach einiger Zeit filtrirt; filtrirt man die noch warme Flüssigkeit oder ist die Menge gebildeten Hyposulfits nicht ausreichend, so bleibt Antimon in Lösung. Von Bunsen's

1) Americ. Ch. **7**, 348.
2) Z. anal. Ch. **16**, 424.
3) J. pr. Ch. **16**, 417.

Beleganalysen ist nur eine einzige, von Diffené ausgeführte, beweisend und deren Resultat muss als Werk des Zufalls angesehen werden. R. Fresenius begleitet diese Mittheilung mit der Anmerkung, dass auch die in seinem Laboratorium ausgeführten Analysen keine befriedigenden Resultate ergeben hätten.

Auffallender Weise waren bis jetzt wohl die Verbindungen $HSbO^3$, $H^4Sb^2O^7$, $SbCl^3$ und $SbCl^5$, welche den Phosphorverbindungen correspondiren, bekannt, nicht aber eine Trihydroxylantimonsäure H^3SbO^4 und ein Oxychlorid $SbOCl^3$. In Bezug hierauf discutirte Heinrich Daubrawa[1]) die theoretischen Gründe, welche sich aus den bis jetzt bekannten Thatsachen für die Annahme einer Trihydroxylantimonsäure ergeben, deren Existenz bis jetzt nur Geuther direct behauptet hatte. Fremy's Pyroantimonsäure (aus $SbCl^5$ und Wasser) stellte Daubrawa dar und beobachte, dass während dem Auswaschen wieder neuerdings Salzsäure in grösserer Menge austrat, was auf eine Zersetzung schliessen lässt. Dies erhaltene Product wird auf einer Gypsplatte getrocknet und durch Glühen in Sb^2O^5 verwandelt; ferner bestimmte Vf. die bei verschiedenen Temperaturen eintretenden Gewichtsverminderungen. Aus den Versuchen geht hervor, dass die auf Gyps getrocknete Substanz $H^8Sb^2O^9$ war, über Schwefelsäure getrocknet in $H^6Sb^2O^8$ und bei 100° in $H^4Sb^2O^7$, bei 200° in Metantimonsäure $HSbO^3$ und bei 275 in Sb^2O^5 übergeht, welches sich über 300° unter Sauerstoffverlust in Antimontetroxyd Sb^2O^4 verwandelt.

Antimonoxychlorid $SbOCl^3$ erhielt Vf. durch Eintropfen von $SbCl^5$ in eiskaltes Wasser als gelbweisse, krystallinische Masse. Antimonchlorid löst sich in Alkohol zu einer klaren, beim Abdampfen Salzsäuredämpfe entlassenden Flüssigkeit; es hinterbleibt dann eine gummiartige Masse, welche mit Wasser einen weissen Niederschlag bildet und dabei Alkoholgeruch entwickelt. Vielleicht hatte sich ein Triäthylantimoniat gebildet.

Wismuth. Zur volumetrischen Bestimmung des Wismuths schlägt M. M. Pattison Muir[2]) vor, das in essigsaurer Lösung befindliche Wismuthoxydsalz mittelst Normal-Kaliumbichromatlösung zu fällen. Der Endpunkt der Reaction wird durch Tüpfeln mit salpetersaurem Silber erkannt.

Wie Chancel gezeigt hat (Liebig, Jahresber. 1860, 612) wird Wismuth in salpetersaurer Lösung durch lösliche phosphorsaure Salze als Phosphat niedergeschlagen. M. M. Pattison Muir[3]) gründet auf diese Thatsache zwei volumetrische Methoden. In der ersten wird

1) Ann. Ch. **186,** 110.
2) Ch. Soc. J. Juni 1877.
3) Ch. Soc. J. Nov. 1877. Ch. News **36,** Nro. 937.

das Wismuth aus der salpetersauren Lösung, nach theilweiser Neutralisation durch Ammoniak, mittelst Normal-Natriumphosphatlösung niedergeschlagen. Der Endpunkt der Reaction wird erkannt durch Tüpfeln herausgenommener Tropfen mittelst heisser Molybdänlösung. Die Resultate sind annähernd genau.

In der zweiten Methode wird die Wismuthlösung mit einem Ueberschuss von phosphorsaurem Natrium gefällt, filtrirt und der Ueberschuss mittelst Uranlösung titrirt. Resultate recht genau.

Wismuthoxychlorid, -bromid etc. M. Pattison Muir[1]) setzte seine Untersuchungen[2]) über Wismuthverbindungen fort. Beim Erhitzen von Wismuthoxyd in Chlorgas entstand $BiCl^3$; Brom lieferte ein Oxybromid $Bi^{11}Br^7O^{13}$, welches ein weissgelbes amorphes Pulver darstellt. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Säuren. Durch Erhitzen von Wismuthoxyd und Wismuthbromid wurde ein Oxybromid, welches wahrscheinlich BiOBr ist, erhalten. Manche Oxybromide und das Oxyd werden beim gelinden Erhitzen oder Glühen im Ammoniakstrom zu Metall reducirt. Die Verbindung $Bi^8Br^6O^{15}$ gab beim Erhitzen in NH^3 ein graugrünes Sublimat, welches $2BiBr^3 \cdot 5NH^3$ sein dürfte; in HCl gelöst lieferte es Krystalle der Verbindung $2BiBr^3 \cdot 5NH^4Cl + H^2O$. Beim Einleiten von Chlor in nicht sehr concentrirte Kalilauge, in welcher Wismuthoxyd suspendirt ist, geht dieses in ein braunes Pulver über, welches beim Kochen mit conc. HNO^3 eine rothgelbe Substanz liefert, die bei dem Auswaschen und Trocknen bräunlichgelb wird. Ihre Zusammensetzung ist $Bi^2O^4 \cdot H^2O$ (Hypowismuthsäure). Die Verbindung ist löslich in HCl unter Chlorentwicklung, conc. HNO^3 löst sie ebenfalls.

Basische Wismuthnitrate. Die über die Zusammensetzung des sauren Wismuthnitrats angegebenen Formeln differiren sehr hinsichtlich des Wassergehalts. Nach Yvon[3]) erhält man dasselbe Salz mit 11 Mol. Wasser, sowohl aus Lösungen mit wie ohne Säureüberschuss und aus der Flüssigkeit, welche bei dem Ausfällen mit Wasser erhalten wird. Ueber 100° erhitzt entlässt das Salz Wasser und Salpetersäure.

Ueber die Zusammensetzung des basischen Nitrats existiren 16 verschiedene Angaben. Vf. erhielt aus dem obigen Salz und nach Duflos' Vorschrift durch Zersetzung mit 16 Thl. Wasser einen Niederschlag, welcher mit Wasser vielmals ausgewaschen wurde, sich aber nach dem 12ten, 13ten und 14ten Auswaschen als constant $5BiO^3 \cdot N^2O^5 + 6BiO^3 . 11H^{2}0$ ergab. Der erste Niederschlag entsprach der älteren

1) Ch. Soc. J. 1877, **1**, 24.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 34 u. f.
3) Compt. rend. **84**, 1161. Bull. soc. chim. **27**, 491.

Angabe $BiO^3 \cdot N^2O^5 + H^2O$. Das Salz $BiO^3 \cdot N^2O^5 + \frac{1}{2}H^2O$ krystallisirt in schief rhomboïdischen Prismen, welche von Des Cloizeaux gemessen wurden. Es bildet sich beim Erhitzen des sauren Nitrats auf 120°, oder wenn dieses durch ein Carbonat der Erdmetalle neutralisirt wird. Auch wenn eine Nitratlösung durch überschüssiges Wasser zersetzt wurde, hatten sich nach einigen Wochen Krystalle dieses Salzes gebildet. Durch die Wirkung der Wärme werden dem sauren Nitrat das Wasser und 2 Aequivalente Säure entzogen; bei dem Versuch, diese Säure volumetrisch su bestimmen, wurde bei Gegenwart von Alkali wiederum das Salz $5BiO^3 \cdot N^2O^5 + 6BiO^3 \cdot 11H^2O$ erhalten. (Die Abhandlung ist etwas unklar geschrieben.)

Dieser Arbeit Yvon's gegenüber hebt A. Ditte[1]) hervor, dass er schon im Jahre 1874[2]) die meisten der von Yvon angeführten Resultate veröffentlicht habe. Insbesondere hätte er nachgewiesen, dass das Nitrat $BiO^3 \cdot 3N^2O^5 + 3H^2O$ sich bei der Berührung mit Wasser spalte in Salpetersäure und das krystallisirte Subnitrat $BiO^3 \cdot N^2O^5 + H^2O$; letzteres zeige eine analoge Zersetzung und liefere dabei ein säureärmeres Salz $2BiO^3 \cdot N^2O^5$, auf welches Wasser keinen Einfluss zu haben scheint.

Wismuthhyposulfit. Eine Arbeit Ad. Carnot's[3]) über in Wasser leicht lösliche Doppelsalze des Wismuthhyposulfits mit Alkalihyposulfiten und die Anwendung des Natriumdoppelsalzes zur Erkennung und quantitativen Bestimmung des Kaliums wurde schon früher besprochen[4]).

Weiterhin sind in der citirten Quelle[5]) Beleganalysen über die Genauigkeit der Kaliumbestimmung bei Gegenwart verschiedener Metallsalze angegeben. Die Methode bietet den Vortheil, dass das Kalium direct bestimmt werden kann, ohne dass man die Schwer- und die Erdmetallsalze etc. zu entfernen hat; nur Schwefelsäure (resp. deren Salze) ist zuvor durch Chlorbarium abzuscheiden.

Wismutherze. Domeyko[6]) beschrieb die in Bolivia in reichem Masse vorkommenden Wismutherze; ein dabei erwähntes Oxysulfid scheint aus Bi^2S^3 und Bi^2O^3 zu bestehen und noch nicht bekannt zu sein. Vf. nannte es Bolivit. Die Krystallform dürfte als gerades rhombisches Prisma aufgefasst werden. Ebenso ist ein Chloroarseniat und ein Chloroantimoniat des Wismuths erwähnt, welches neu zu sein scheint und dessen Struktur amorph, mitunter etwas faserig ist. Der Analyse zufolge soll es aus 1 Mol. arseniger resp. antimoniger Säure und 1 Mol. Wismuthsesquioxyd bestehen

1) Compt. rend. **84**, 1317.
2) Compt. rend. 1874, 956. Jahresber. f. r. Ch. 1874, 529.
3) Monit. scient. [3], **7**, 98 und 100.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 34.
5) Compt. rend. **84**, 1504; **85**, 301.
6) Compt. rend. **85**, 977.

und stets 2 bis 3 Tausendstel Chlor enthalten. (Nähere Angaben fehlen. Ref.)

Bismuthosphärit Weisbach's ist nach Clemens Winkler[1]) das von Werner Arsenwismuth genannte Mineral, welches der Untersuchung zufolge ein sehr reines kohlensaures Wismuthoxyd darstellt. Seine Formel dürfte vielleicht durch $CO\begin{matrix}O-BiO\\O-BiO\end{matrix}$ auszudrücken sein.

Bor. Vorkommen und Nachweisung der Borsäure. Nach L. Dieulefait[2]) lässt sich durch Spectralanalyse bei geeignetem Verfahren das Vorhandensein von $^{25}/_{10000000}$ Gramm Bor, mit Hülfe der Wasserstoffflamme noch $^{1}/_{1000000}$ Bor erkennen. Borsäure ist ein normaler Bestandtheil aller Meerwasser und concentrirt sich in den letzten Mutterlaugen über dem Carnallit in Form von Magnesiumborat, wie dies auch die Stassfurter Lager zeigen, welche ohne vulkanische Erscheinung und nur durch Sedimente aus Meerwasser gebildet sind. In jedem Tropfen Meerwasser lässt sich Borsäure nachweisen, und im Minimum finden sich 2 Decigramm Bor im Cubicmeter des Meerwassers. Vf. discutirt ferner das Vorkommen der Borsäure in verschiedenen Schichten und erklärt als wichtigste Epoche der Ablagerung die Bildung der Schichten während der Trias und einem gewissen Horizont der Tertiärformation.

Turner's Methode der Borsäure-Nachweisung durch Flammenfärbung war von Chapman als in vielen Fällen unzuverlässig bezeichnet worden, wogegen C. Le Neve Foster[3]) Versuche mittheilt, welche diesen Vorwurf als ungerechtfertigt erkennen lassen. Einige weitere Bemerkungen über dieses Thema machte W. M. Hutchings[4]), welcher die Löthrohrprobe von Ross tadelt, worauf Letzterer[5]) antwortet und Hutchings[6]) replicirt.

Als eine neue Reaction der Borsäure beschrieb Malvern W. Iles[7]) die Grünfärbung der Flamme brennenden Glycerins beim Erhitzen der Probe event. nach Zusatz conc. H^2SO^4 mit Glycerin vor dem Löthrohr und prüfte eine grosse Anzahl von Boraten auf ihre Fähigkeit diese Flammenreaction zu zeigen. (Die Anwendung der Glycerinflamme ist indess nicht neu. Ref.)

Das Verhalten der Borsäure zu Wasser wurde von A. Ditte[8]) untersucht. Geschmolzene und gepulverte Borsäure mit etwa dem doppelten Gewicht Wasser zusammengebracht, bewirkt Temperaturerhöhung bis auf 100°. Gepulverte krystallisirte Borsäure

1) J. pr. Ch. **16,** 91.
2) Ann. chim. phys. [5], **12,** 318. Compt. rend. **85,** 605.
3) Ch. News **35,** 127.
4) Ch. News **35,** 143.
5) Ch. News **35,** 187.
6) Ch. News **35,** 209.
7) Ch. News **35,** 204. Arch. Pharm. [3], **11,** 468.
8) Compt. rend. **85,** 1069.

gibt beim Auflösen in Wasser Erniedrigung der Temperatur. Löst man das Anhydrid in Wasser, so ist die Wärmeentwicklung gleich der Wärmeentwicklung, welche durch die Hydratation bedingt ist, minus der Wärmebindung, welche in Folge der Lösung des entstandenen Hydrats verursacht wird. Ein Aequivalent (62 gr.) des Hydrats absorbirt bei 15° in Folge des Auflösens 3187 Calor., also ungefähr die Hälfte der Wärme, welche durch die Hydrirung entwickelt wird und die sich etwa auf 6300 Cal. beläuft. Aus diesem Grund ist die Temperaturerhöhung beim Auflösen des Anhydrids in Wasser nur gering. Vf. hat weiterhin das spec. Gew. des Borsäure Anhydrids bestimmt und bei 0° zu 1,8766, bei + 12° zu 1,8476 und bei 80° zu 1,6988 gefunden. Die Dichte des Hydrats zeigte sich etwas grösser als der Berechnung entspricht, wenn man dasselbe als aus Anhydrid und festem Wasser bestehend annimmt; hieraus ergibt sich, dass bei der Hydratation eine Contraction stattfindet, welche + 2983 Calorien freimacht, eine Zahl, welche doch noch nicht ausreicht, um die ganze beobachtete Wärmeentwicklung bei der Hydratation zu erklären. Auch die Löslichkeit der Borsäure in Wasser bei verschiedenen Temperaturgraden ist vom Vf. neuerdings bestimmt worden.

Ueber die Formeln der Borsäuremineralien Ulexit und Franklandit aus Tarapacu (Peru) stellten How[1]) und J. Emerson Reynolds[2]) Betrachtungen an.

Silicium. Sulfocyansilicium. Statt seiner früheren Methode[3]), Sulfocyansilicium durch Destillation aus $SiCl^4$ und $Pb(CNS)^2$ zu gewinnen, empfiehlt Pierre Miquel[4]) nunmehr nicht zu destilliren, sondern das Reactionsproduct etwa eine Viertelstunde lang auf 140° zu erhitzen, wobei sich das Chlorblei am Boden des Gefässes absetzt, so dass man den oben befindlichen Krystallkuchen, welcher reines Siliciumsulfocyanat ist, leicht abtrennen kann. Das so erhaltene Product schmilzt bei 137°. (Früher wurde 142° angegeben. Ref.)

Amorphe Kieselsäure. Wenn auf eine 500 cbcm. betragende Natriumsilicatlösung von etwa 32° B. ein Liter einer verdünnten Oxalsäurelösung (75 gr. per Liter) vorsichtig aufgegossen wird, so bildet sich nach E. Monier[5]) sofort eine Kieselsäureschicht, welche die Säure vom Silicat trennt. Bald entstehen Krystalle von Natriumoxalat in der oberen Schicht, welche mit der Zeit sich immer mehr verdickt und ziemlich widerstandsfähig wird. Nach einigen Monaten ist der so erhaltene Quarz härter wie Glas; seine Dichte ist

1) Ch. News **35**, 189.
2) Ch. News **35**, 213. Phil. Mag. [5], **3**, 284.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 39.
4) Bull. soc. chim. **28**, 103. Ann. chim. phys. [5], **11**, 341.
5) Compt. rend. **85**, 1053.

1,97; er löst sich in kochender Kalilauge auf. Vf. beabsichtigt die Reactionen zwischen Natriumsilicat und verschiedenen Metallsalzen in ähnlicher Weise zu prüfen.

Die Bestimmung des Wassers in Silicaten empfiehlt L. Sipöcz[1]) in der von E. Ludwig[2]) früher für Fluoride etc. angewandten Weise auszuführen, nämlich durch Schmelzen des Minerals mit wasserfreiem Kalium-Natriumcarbonat und Auffangen des Wassers in einer gewogenen Chlorcalciumröhre. Nach verschiedenen Versuchen wurde die von L. benutzte, ausgebrauchte Platinröhre durch eine Porzellanröhre nebst Platinschiffchen ersetzt und die Aufschliessung in einem trockenen Luftstrom vorgenommen. Der Versuchsfehler, wohl durch anhängende Feuchtigkeit an den Stopfen etc. bedingt, da eine Durchdringung des innen glasirten Porzellanrohrs von Seiten der Flammengase nicht beobachtet werden konnte, beträgt wenig mehr wie 1 Mgr.; bei Anwendung von mindestens 1 gr. Substanz ist die Genauigkeit der Wasserbestimmung also hinreichend. Vf. gibt als Belege die Resultate einer Reihe von Wasserbestimmungen verschiedener Silicate.

Die Einwirkung kohlensäurehaltigen Wassers auf einige Mineralien und Gesteine, vornehmlich auf Silicate, wurde von R. Müller[3]) untersucht. Die äusserst feingepulverten Substanzen wurden im Wasser, welches bei 3,75 Atm. mit CO^2 gesättigt war, 50 Tage lang aufbewahrt. Nach Verlauf dieser Zeit ward die Masse abgedampft und der Verdampfungsrückstand untersucht. So behandelt wurden: Adular vom St. Gotthard, Oligoklas von Ytterby in Schweden, Hornblende aus Hornbledenfels von Altenburg, Magneteisen vom Greiner in Tyrol und vom Kaschberg in Böhmen, Moroxit von Hammond (Nordamerika), Apatit von Katharinenburg, Spargelstein von Chili, Olivinfels aus dem Ultenthal und Serpentin von Snarum. Es ist durch diese Versuche nachgewiesen, dass in kohlensäurehaltigem Wasser sich sowohl Kieselsäure, als Thonerde, wahrscheinlich als Hydrate lösen. Die Hornblende wird viel stärker angegriffen als die Feldspathe und besonders CaO und FeO extrahirt; sehr wenig wird Magneteisen, stark der Apatit angegriffen, von welchem Kalk und Phosphorsäure ungefähr in demselben Verhältniss aufgenommen werden, wie sie in dem Mineral enthalten sind. Die stärkste Zersetzung hatte der Olivin erlitten. Ferner wurde constatirt, dass von Kaliglimmer aus dem Ural Kali, Kalk, Eisenoxyd (der ganze Gehalt) und Spuren von SiO^2, von Kobaltblüthe und Nickelblüthe von Schnee-

---

1) Wien. Ber. **76**, II, 51.
2) Mineral. Mittheil. 1875, 211.
3) Groth's Zeitschr. **1**, 512; aus Tschermak's mineral. Mittheilungen 1877, 25—48. Naturforscher 1877, 229.

berg Co und Ni, endlich von Wolframit von Zinnwalde Mn und Fe gelöst wurden.

Wasser in glühenden Glasröhren. Fr. Pfaff[1]) prüfte das Verhalten des Wassers in gläsernen Capillarröhren bei Glühhitze. Die zugeschmolzenen, sehr starkwandigen Röhren wurden in einem Eisencylinder während einer halben bis ganzen Stunde zum Glühen des Cylinders erhitzt. Das Glas war in eine poröse, weisse Masse verwandelt, welche ziemlich fest zusammenhielt. In einem Fall fand sich noch etwa $^1/_5$ des eingebrachten Wassers nach dem Erkalten in flüssigem Zustand vor. Aus den Versuchen folgt, dass Wasser bei Glühhitze in flüssiger Form bestehen kann und wasserhaltige Silicate aus den Bestandtheilen des Glases bildet.

Geschmolzenes Glas als Lösungsmittel für Oxyde etc. Paul Ebell[2]) setzte seine früheren[3]) Untersuchungen über Krystallisation von Metalloxyden etc. im Glase fort und behandelte speciell das Verhalten des Glases als Auflösungsmittel für Kieselerde, Kalk, Baryt, Schwefelmetalle, Natriumsulfat, Calciumphosphat und Kryolith. Kieselerde scheint in grösserer Menge dem schmelzenden Glas zugesetzt nur theilweise chemisch gebunden zu werden, der Rest wird nur einfach gelöst. Die Form der Ausscheidung rechtfertigt diesen Schluss; ebenso die dem geschmolzenen Quarz nahe stehende Beschaffenheit des Glases. Aehnliches gilt vom Kalk. Bei Zusatz von überschüssigem Alkali scheint auch ein Theil im Glase nur gelöst zu sein. Natriumsulfat, Calciumphosphat und andere Salze der Schwefel- und Phosphorsäure können nicht wohl anders von schmelzenden Silicaten aufgenommen werden, als durch einfache Lösung, wenn man nicht Verbindungen von Natriumphosphaten mit Kieselerde etc. annehmen will.

Aventuringlas und irisirendes Glas. E. Fremy und Clémandot[4]) hatten schon früher ein Verfahren gefunden, das venetianische Aventuringlas darzustellen, indem sie bei geeigneter Temperatur in der Glasmasse Eisenoxydulsilicat auf Kupfersilicat einwirken liessen, wobei letzterer von ersterem reducirt wurde und in der Glasmasse die gewünschten prächtig metallglänzenden Krystalle sich ausschieden. Neuerdings gelang es ihnen, das Irisiren des in Wasser oder feuchter Erde lange Zeit gelegenen Glases, welches diesem das Ansehen ächter Perlen verleiht, künstlich zu erzeugen. Das Glas wird unter dem Einfluss der Hitze und des Druckes der Einwirkung von verdünnter Salzsäure (15 Säure auf 85 Wasser) ausgesetzt. Die chemische Zusammensetzung des Glases und die Art

1) Münch. Ber. 1877 II, 216. Naturforscher 1877, 487.
2) Dingl. pol. J. **225**, 70, 168.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 56.
4) Compt. rend. **84**, 209.

seiner Kühlung ist von wesentlichem Einfluss auf das Resultat. Andererseits bietet die Beobachtung, ob eine Glassorte in der erwähnten Weise durch Salzsäure leichter oder schwieriger irisirend wird, ein Kennzeichen der Widerstandsfähigkeit gegen äussere Einflüsse, was für die Herstellung optischer und astronomischer Gläser von Wichtigkeit ist.

V. de Luynes[1]) untersuchte ein mit zahlreichen Streifen von grosser Regelmässigkeit durchzogenes Glasgeräth. Die obere Decke, welche sich beim schwachen Erhitzen abblätterte, enthielt 77,8 Proc. Kieselsäure, während die innere Glasmasse nur 65 Proc. zeigte. Das Glas war hart und zeigte wie das sog. Hartglas im Polarisationsapparat Farben. Auffallend erscheint die grosse Klarheit des Glases, obwohl die Zusammensetzung aussen und innen so sehr differirt.

Bildung von Zeolithen. Daubrée[2]) beobachtete an aus Kalk und Backsteinen bestehenden Bruchstücken aus der Leitung einer Thermalquelle in Oran (Algier) kleine Krystalle verschiedener Form. Die eine Krystallgattung glich dem Christionit oder Kalk-Harmotom, die andere in Form und Winkeln dem Chabasit; auch Kalkspathkrystalle wurden gefunden. Ebenso wie in diesem Fall beobachtete Vf. bei verschiedenen anderen Thermalquellen die Bildung von Zeolithen.

Lievrit von Elba wurde von J. Emerson Reynolds[3]) nach Early's Methode analysirt; die Resultate entsprachen der Formel $R^2O^3(RO)^6(SiO^2)^4$, wobei $R^2O^3 = Al^2O^3$ und Fe^2O^3; $6RO = 4(Fe, Mn)O + 2CaO$ ist. Vf. stellte hiernach eine Structurformel des Minerals auf.

S. R. Paikul[4]) beschreibt unter dem Namen Homilit von Brevik (Norwegen) ein nach der Formel $FeCa^2B^2Si^2O^{11}$ zusammengesetztes Mineral.

F. A. Genth[5]) beschreibt unter dem Namen Cassinit einen neuen 3,71 % BaO enthaltenden Feldspath. Derselbe enthält ausserdem SiO^2 62,60 %, Al^2O^3 19,97 %, Na^2O 4,43 %, K^2O 9 %, ferner Fe^2O^3, MgO, CaO und SnO. Des Cloizeaux[6]) beobachtete gleichfalls einen Barytfeldspath (7,3 % BaO).

Kohlenstoff. Diamant. Carbonado oder Carbon heisst man schwarzglänzende Massen, welche neben Diamant beim Waschen diamanthaltigen Sandes gefunden werden; sie sind auf dem Bruch matt und grau oder violett und enthalten eine Menge Luftblasen.

1) Compt. rend. **84,** 303.
2) Compt. rend. **84,** 157.
3) Ch. News **36,** 85. Phil. Mag. [5], **3,** 287.
4) Groth's Zeitschr. **1,** 384.
5) Groth's Zeitschr. **1,** 498.
6) Groth's Zeitschr. **1,** 517.

E. H. von Baumhauer[1]) beobachtete, dass zwischen den Carbonado's und den Diamanten eine ununterbrochene Reihe von Zwischenstufen sich vorfindet. Auffallenderweise ist man in den Diamantfeldern des Cap's noch keinen Carbonado's begegnet.

Die dritte Varietät, der »Bord«, besteht aus durchscheinenden farblosen oder grauen Sphäroiden, die viel härter sind, wie krystallisirter Diamant.

v. B. bestimmte das spec. Gew. von 17 Varietäten des Diamants und fand, dass das höchste spec. Gew. 3,5225 bis 3,5197 den reinsten Diamanten zukommt, während der Bord nicht viel über 3,50 hinausgeht und Carbonado nur 3,3493 bis 3,1552 besitzt. — In Wasserstoff geglüht, verändern gefärbte Diamante häufig ihre Farbe oder verlieren sie ganz; ein farbloser Diamant nahm eine intensive Rosafärbung an, die er im Lichte aber wieder verlor. Beim Verbrennen des Diamants im Sauerstoff ist er von einer kleinen Flamme umgeben, deren äussere Färbung ein blaues Violett ist; es tritt keinerlei Schmelzung oder Schwärzung ein. In Kohlensäure bis zur Weissgluth erhitzt, wurde ein Diamant oberflächlich matt und verlor an Gewicht; er hatte also die CO^2 reducirt.

Reducirende Wirkung der Thierkohle. W. Heintz[2]) beobachtete, dass aus Platinchloridlösung alles Platin durch längeres Kochen mit frisch geglühter und mit Salzsäure ausgezogener und ausgewaschener Thierkohle abgeschieden werden kann, während in der entfärbten Flüssigkeit freie Salzsäure enthalten ist. Auch aus der salzsauren Lösung von Dehydrotriacetonammonium-Platinchlorid wurde Platin abgeschieden und hierbei zeigte sich, dass Platinchlorürsalz als Zwischenstufe entstanden war.

Eisenchlorid wird durch Kochen seiner Lösung mit Thierkohle zu Eisenchlorür reducirt und es konnte festgestellt werden, dass keine Kohlensäure gebildet wurde, also die Reductionswirkung nicht von dem Kohlenstoff, sondern dem in der Thierkohle enthaltenen Wasserstoff herrührt, indess bildet sich auch eine kleine Menge einer organischen Substanz, welche indess nicht hinreichend ist, um die bedeutende Reductionswirkung der Thierkohle zu erklären; ohne Zweifel ist dem Wasserstoff die Hauptrolle zuzuschreiben.

Absorptionskraft der Holzkohle. Aus einer salzsauren Lösung von arseniger Säure oder von Chlorantimon kann As^2O^3 resp. Sb^2O^3 mittelst frischer Holzkohle absorbirt werden; Erwärmen befördert die Wirkung der Kohle, welche daher auch zur Reinigung der käuflichen Schwefel- oder Salzsäure von Arsen verwendet werden kann, z. B. zur Verwendung im Marsh'schen Apparat, wobei indess

1) Pogg. Ann. [2], **1**, 462. Naturforscher 1877, 339.
2) Ann. Ch. **187**, 227.

etwas Wasser zuzufügen ist. Kalilösung scheint der Kohle das aufgenommene Sb^2O^3 oder As^2O^3 nicht zu entziehen, mit Zink und verd. Schwefelsäure in galvanische Berührung gebracht, entwickelt sich aus ihr Antimon- resp. Arsenwasserstoff. Schwefel, welcher von der Kohle absorbirt worden ist, verhält sich ganz analog. (William Skey[1].)

Absorptionskraft der Thierkohle. Leo Liebermann[2]) hat die Einwirkung der Thierkohle auf Salze untersucht und gefunden, dass die Lösungen einer grossen Anzahl von Salzen der verschiedensten Art theils zersetzt werden, theils ihrer Salze ganz beraubt werden, wenn man sie durch Thierkohlefiltrirt. Am besten eignet sich zu diesen Versuchen Kohle aus Hornspähnen oder Blut[3]). Indem bezüglich der Details der theils quantitativ, theils nur qualitativ ausgeführten Versuche auf die Abhandlung verwiesen wird, lassen wir hier die Resultate folgen. Bariumformiat, Natrium- und Bleiacetat, Calciumglycolat, Ammoniumoxalat, Zinklactat und Natrium-Kaliumtartrat werden zersetzt. Die Base bleibt theilweise in der Kohle, die ablaufende Flüssigkeit ist sauer. Harnsaures Kalium wird vollständig zurückgehalten. Phenolnatrium, Natrium-, Barium- und Calciumbenzoat, Oxy- und p-oxybenzoesaures Calcium werden vollständig zurückgehalten, ebenso salicylsaures Natrium und hippursaures Calcium. Dass benzoesaures Calcium auch von Thierkohle zersetzt wird, konnte nachgewiesen werden, da sich durch Aether aus der Thierkohle freie Benzoësäure ausschütteln liess. Essigsaures Morphium, citronensaures Caffeïn, Strychninnitrat, Atropin- und Chininsulfat liessen die Bildung freier Säure erkennen. NaCl, $NaNO^3$, Na^2SO^4, KCl, KJ, KBr, KCN, KCNS, KNO^3, K^2SO^4 werden nicht zersetzt, aber theilweise zurückgehalten. Natriumborat, Na^3PO^4, Na^2HPO^4 geben entschieden saure Filtrate. $CaCl^2$, $BaCl^2$ und $Ba(NO^3)^2$ bleiben unverändert, werden jedoch ziemlich stark zurückgehalten. $FeSO^4$ und $CuSO^4$ geben freie H^2SO^4. $AgNO^3$ wird ganz zurückgehalten, ebenso $HgCl^2$. Bei allen quantitativen Versuchen ergab sich, dass stets mehr Base als Säure zurückgehalten wird. Versuche mit einer absolut alkoholischen Lösung von Bleiacetat und amylalkoholischer Lösung von Natriumacetat gaben insofern keine positiven Resultate, als die Bildung von Essigäther und Essigamyläther nicht nachgewiesen werden konnte.

Ueber chemische Wirkungen des mit Sauerstoff beladenen Graphits berichtete William Skey[4]), indem er die

1) Ch. News **36,** 6. Ch. Soc. J. 1876, **2,** 607.

2) Wien. Ber. **75,** II, 331; siehe hierüber auch die älteren Angaben von Heumann (Buchner Repert. **31,** 60), Chevallier (C. Bl. 1845, 287) und Weppen (Ann. Ch. Ph. **55,** 244).

3) Die Schichte der Thierkohle war 20—30 cm. dick.

4) Ch. News **36,** 60. Ch. Soc. J. 1876, **2,** 609.

Frage, ob der Graphit Sauerstoff als solchen resp. als Ozon oder in Form oxydirend wirkender Stickstoffsäuren aufgenommen habe, einstweilen unberücksichtigt lässt. Die Oberfläche natürlichen oder künstlichen Graphits, welcher einige Zeit der Luft ausgesetzt war, scheidet aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten Jodkaliumlösung Jod ab; diese Eigenschaft des Graphits verschwindet, wenn derselbe mit alkalischem Wasser gewaschen oder wenn er geglüht wird; sie wird wieder hergestellt durch Behandeln desselben mit Säuren, durch Aussetzen an die Luft etc. Der oxydirend wirkende Graphit verursacht die Bildung von Quecksilberchlorür, wenn er mit Quecksilber in reiner Salzsäure in galvanische Berührung gebracht wird.

Platin verhält sich ganz analog dem Graphit; auch Silber macht Jod aus Jodkalium frei. Der chemisch active Graphit bildet mit frisch geglühtem Graphit in Seewasser ein electrisches Paar.

Kohlenoxyd. Die Bildungsweisen des Kohlenoxyds bei verschiedenen Prozessen der organischen Chemie sind von Lorin [1]) besprochen worden. Erwähnt ist das Entstehen von Kohlenoxyd bei der Zersetzung des ameisensauren Ammoniums durch höhere Temperatur, aus Salmiak und Natriumformiat, durch Zersetzung des Ammoniumoxalats; ferner beim Erwärmen einer (jahrelang haltbaren) Mischung von Ameisensäure, Glycerin von 56° und Schwefelsäure; durch Einwirkung entwässerter Oxalsäure auf mehratomige Alkohole und wasserentziehender Agentien auf Ameisensäure, oder durch Erhitzen entwässerter Oxalsäure.

Absorption durch Blausäure. Nach C. Böttinger [2]) wird Kohlenoxyd von abgekühlter, wasserfreier Blausäure lebhaft absorbirt. Auf Zusatz von concentrirter Salzsäure mischen sich die Flüssigkeiten nicht, werden sie jedoch aus der Kältemischung herausgenommen, so entwickelt sich das Kohlenoxyd in stetigem Strom, welcher beim Erwärmen stürmisch wird.

Nachweisung des Kohlenoxyds. Kohlenoxydgas lässt sich in Gasgemischen, ja auch z. B. in der Zimmerluft sehr leicht und sicher nach Hermann W. Vogel's [3]) Angabe mit Hülfe der Spectralbeobachtung damit geschüttelten, sehr verdünnten Blutes erkennen. Die Absorptionsstreifen erscheinen ein wenig nach links gerückt und bleiben auf Zusatz von 3—4 Tropfen starkem Schwefelammonium ungeändert, während die beiden Absorptionsstreifen des reinen Blutes hierdurch in einen verwaschenen Schatten zusammenfliessen. 0,4 Volumprocente Kohlenoxydgas lassen sich auf diese Weise in der Luft noch mit völliger Sicherheit nachweisen.

1) Monit. scient [3], **7,** 974. Compt. rend. **82,** 629, 750. Bull. soc. chim. **25,** 389, 517.

2) Berl. Ber. **10,** 1122.

3) Berl. Ber. **10,** 792.

Zusammensetzung von Ofengasen. Die Zusammensetzung der Gase, welche bei metallurgischen Prozessen auftreten, hat L. Cailletet[1]) neuerdings untersucht, aber die Gase durch die »kalte und warme Röhre« des Deville'schen Apparates aus den Oefen gesaugt, wodurch eine nachträgliche Vereinigung der dissociirt gewesenen Gase verhindert wird. Die erhaltenen Resultate stimmen daher mit den Versuchen Ebelmen's, welcher die Ofengase durch eine lange Röhre langsam aussaugen liess, nicht überein. Während nach Ebelmen die Bestandtheile der Gase im fertig oxydirten Zustand zu sein schienen, fand Cailletet grosse Mengen von Sauerstoff neben Kohlenoxyd, welche bei der Schmelztemperatur des Eisens sehr wohl neben einander bestehen können. Auch unverbrannte Kohle in Staubform wurde ausgesaugt. Die Versuche wurden an einem in hellster Weissgluth stehenden Schweissofen ausgeführt; es zeigte sich aber auch, dass die Ofengase, selbst wenn sie den Generator passirt haben, immer noch verbrennliche Stoffe enthalten.

Die Zusammensetzung der aus einem Potascheofen (Potaschegewinnung aus Wollschweisslauge) entweichenden Rauchgase wurde von Ferd. Fischer[2]) zu den verschiedensten Zeitpunkten des Betriebs untersucht und dabei CO^2, CO, O und N bestimmt.

Kohlensäure. Zur Bestimmung der Kohlensäure im Trinkwasser etc. bedient sich Auguste Houzeau[3]) einer neuen Methode, welche gestattet, die freie und die gebundene Kohlensäure nacheinander in Gasform zu entwickeln. Die durch Kochen entweichende Kohlensäure, d. i. die freie Säure und die Hälfte derjenigen der Bicarbonate, gelangt in ein mit titrirter Zinkoxydnatronlösung gefülltes Gefäss, worin sie zurückgehalten wird. Ist etwa $^1/_3$ des Wassers abdestillirt, so unterbricht man die Operation, versetzt die Absorptionslauge mit Chlorbarium im Ueberschuss und titrirt das freie Alkali in einem gemessenen Theil der durch Absetzen geklärten Flüssigkeit. Weiterhin fügt man zum Rückstand des erhitzten Wassers verdünnte Schwefelsäure und treibt den Rest der Kohlensäure in ähnlicher Weise in titrirte Zinkoxydnatronlauge. Selbstverständlich ist der Titer der Letzteren vorher in ebensolcher Weise mittelst Chlorbarium und titrirter Schwefelsäure zu bestimmen, wie nach dem Versuch. Der Zinkgehalt der Lauge hat nur den Zweck erkennen zu lassen, ob noch ungesättigtes Alkali vorhanden ist, da andernfalls ein Niederschlag entsteht, welcher in mehr titrirter Lösung wieder aufzulösen wäre. Vf. gibt mehrere Beleganalysen für diese Methode, welche sich auch zur Bestimmung der Kohlensäure sonstiger Carbonate eignet.

1) Compt. rend. **85**, 955.
2) Berl. Ber. **10**, 1510.
3) Ann. chim. phys. [5], **10**, 542.

Nachweis und Bestimmung der Kohlensäure (besonders neben SO^2). E. Pollacci[1]) benutzt hiezu das saure, weinsaure Kalium, das nur die kohlensauren, nicht aber schwefligund unterschwefligs. Salze zerlege.

Zerlegung von Salzen durch Kohlensäure. Fr. Mohr[2]) hat eine Reihe von Versuchen beschrieben, welche die bekannte Thatsache betreffen, dass die Kohlensäure im Stande ist, aus manchen Salzen, deren gewöhnlich als stärker wie Kohlensäure bezeichnete Säure auszutreiben. So wurde aus Bariumacetat, Zink- und Bleiacetat ein Theil des Metalls als Carbonat gefällt, während die Essigsäure in Freiheit gesetzt wurde; gelbes Kaliumchromat absorbirt Kohlensäure und nimmt eine dunklere Farbe an. Borax wird durch CO^2 in Natriumcarbonat und freie Borsäure zersetzt, Dinatriumorthophosphat und Phosphorsalz (Natrium-Ammoniumorthophosphat) absorbirten mit Leichtigkeit das Gas, dergl. Natriumacetat; aus Seignettesalz wird Weinstein abgeschieden. Auch Wasserglas wird durch CO^2 zerlegt. Vf. reiht an diese Beobachtungen weitere Discussionen und stellt den angeführten Prozessen die entgegengesetzten Vorgänge gegenüber.

Löslichkeit der Kohlensäure in Schwefelsäure. J. Setschenow[3]), welcher früher[4]) die Absorption der Kohlensäure durch Salzlösungen geprüft hatte, bestimmte nun die Löslichkeit des Kohlensäureanhydrids absorptiometrisch in Schwefelsäure verschiedener Concentration, wobei das zugefügte Wasser nicht blos als Mittel einer grösseren Dissociation, sondern gleichzeitig bei dem Uebergang des ersten in das zweite Hydrat etc. auch durch Hydration wirkt. Dieser Hydratation der Schwefelsäure entspricht in der That eine Erniedrigung der Lösungsfähigkeit für CO^2, woraus Vf. schliesst, dass die Vorgänge der Hydratation und der CO^2-Absorption einander gleichwerthig sind.

Absorption der Kohlensäure durch Pflanzen. C. Timiriazeff[5]) theilte in einer ausführlichen Abhandlung seine Versuche mit, welche die Zersetzung der Kohlensäure durch grüne Pflanzentheile im Sonnenspectrum betreffen und wendet sich speciell gegen die von Sachs ausgesprochene Ansicht, dass die Proportionalität zwischen der Wirkung des Lichtes auf die Netzhaut und auf die Pflanzen eine zufällige Coïncidenz sei. Indess stellt Vf. selbst keinerlei Theorie über die Rolle des Chlorophylls bei der Pflanzenernährung auf.

Kohlenoxysulfid wird nach Ernst Schmidt[6]) leicht von

1) Gazz. ch. it. **7**, 400.
2) Ann. Ch. **185**, 286.
3) Mel. ch. ph. **9**, 617.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 418.
5) Ann. chim. phys. [5], **12**, 355.
6) Berl. Ber. **10**, 191.

concentrirter wässriger Ammoniakflüssigkeit absorbirt. Beim Verdampfen auf flachen Schalen verflüchtigt sich Ammoniumcarbonat und Schwefelammonium und es bleibt Harnstoff in seiner charakteristischen Form zurück. Zunächst entsteht bei jener Reaction oxysulfocarbaminsaures Ammonium $NH^2_CO_SNH^4$, welches einestheils in Harnstoff und Schwefelwasserstoff, anderntheils unter Wasseraufnahme in Ammoniumcarbonat und -sulfid zerfällt. Letztere Reaction tritt völlig in den Hintergrund, wenn die in der Kälte mit Kohlenoxysulfid gesättigte Ammoniaklösung sofort mit frisch gefälltem Bleihydroxyd oder in Wasser suspendirtem Bleiweiss ohne Anwendung von Wärme behandelt wird. Nach dem Filtriren und Eindampfen bleiben beträchtliche Mengen von Harnstoff zurück. Vf. empfiehlt die Reaction, da sie sich so leicht vollzieht, auch als Vorlesungsversuch auszuführen; hierzu genügt Eindampfen ohne vorherige Entschwefelung mit Bleiweiss.

Rhodanammonium, welches in englischen Gasfabriken in grossen Mengen als Nebenproduct gewonnen wird, in künstlichen Düngern aber sehr schädlich für den Pflanzenwuchs ist, lässt sich nach Bruno Alander[1]) auf folgende Weise in werthvolles Ferrocyankalium überführen. Das Rhodanammonium wird mit den doppelten Aequivalenten an Potasche, Kohle und Eisenfeilspähnen innig gemischt, das Ganze mit Oel angerührt und in einem bedeckten Tiegel zum starken Rothglühen erhitzt. Die Reaction ist beendet, sobald sich beim Lüften des Tiegeldeckels keine blauen Flämmchen mehr zeigen. Nach dem Erkalten laugt man die Masse unter Zusatz von frisch gefälltem Eisenhydroxydul mit Wasser aus. Die Lösung ist frei von Rhodanverbindungen; beim Ansäuern mit Salzsäure liefert sie Berlinerblau. Quantitativen Versuchen zufolge werden 40—60 Proc. des Rhodanammoniums in Ferrocyankalium überführt.

Pierre Miquel hatte früher die Bildung von Sulfocyansilicium beschrieben[2]) und gibt nun ausführlichere Mittheilung[3]). Weiter ist noch die Darstellung von Sulfocyanphosphor und Sulfocyanarsen angegeben. Wie Vf. Sulfocyansilicium aus $SiCl^4$ und Sulfocyanblei erhalten hatte, so stellte er durch Einwirkung von PCl^3 und $AsCl^3$ auf Sulfocyanblei die beiden letzten Sulfocyanate her.

Sulfocyanphosphor, $P(CNS)^3$. Phosphortrichlorid reagirt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die unlöslichen Metallsulfocyanate, mit Ausnahme des Sulfocyanquecksilbers. Bei 50—60° reagirt es heftig unter bedeutender Wärmeentwicklung, wobei sich

1) Dingl. pol. J. **226,** 318.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 39. S. auch bei Silicium S. 38.
3) Ann. chim. phys. [5], **11,** 341.

etwas Kohle abscheidet, wenig PCl^3, CS^2 und Sulfocyanphosphor verflüchtigt, während verschiedene Gase, z. B. Cyan und Phosphorwasserstoff entweichen. Wird PCl^3 mit Aether verdünnt, so wirkt es nicht mehr auf Metallsulfocyanate ein. Am besten erwies sich, das Sulfocyanblei (5 Thle.) mit Sand (5 Thle.) innig zu mischen und darauf PCl^3 (1 Thl.) zu bringen und im Wasserbade zu erwärmen. Die Zersetzung verläuft nun ruhig und die Masse, welche anfangs kaum feucht erschien, wird teigig und halb flüssig. Nun wird unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln, auf deren Beschreibung verwiesen sei, abdestillirt. Aus 7 gr. PCl^3 erhielt man so 7 bis 8 gr. Sulfocyanphosphor und 3—4 gr. einer Mischung von PCl^3 und CS^2. Der Sulfocyanphosphor destillirt nur schwer unter gewöhnlichem Druck; er siedet bei 260—270°; höher erhitzt zersetzt er sich in CS^2 und einen kohligen, schwefelcyanhaltige Dämpfe aushauchenden Rückstand. Die Dämpfe des Sulfocyanphosphors brennen mit leuchtend weisser Flamme; bei bestimmter Temperatur sind sie selbst entzündlich. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verbindung flüssig und behält diesen Aggregatzustand selbst bei —20°. Spec. Gew. bei 18° ist 1,625. Bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft haltbar, wird der Körper von kaltem Wasser nur langsam zersetzt; sein Geruch, bei gewöhnlicher Temperatur schwach und undefinirbar, ist von unvergleichlicher Schärfe bei Siedehitze. Die Dämpfe verursachen Kopfweh und scheinen giftig zu sein. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl^3$, C^6H^6 und CS^2. Wasser zersetzt zu CSNH und PO^3H^3. Säuren, wässeriges Ammoniak oder Alkalien zersetzen theilweise.

Sulfocyanarsen, $As(CNS)^3$, liess sich in ähnlicher Weise, wie die vorige Verbindung darstellen, war jedoch nur in sehr kleiner Menge und nicht rein zu erhalten. $AsCl^3$ wirkt noch heftiger auf Metallsulfocyanid ein. Die Verbindung lässt sich kaum destilliren und ist eine ölige Flüssigkeit, welche ähnliche Zersetzung erleidet, wie die Phosphorverbindung.

Chlorjod wirkt explosionsartig heftig auf Sulfocyanblei, $SnCl^2$ und $SbCl^5$ wirken erst bei 140°. Es entstehen aus Letzteren wahrscheinlich die Sulfocyanate, die flüssig, jedoch nicht destillirbar zu sein scheinen.

Sulfocyanwasserstoff versuchte P. M. öfter, jedoch vergeblich ganz rein darzustellen. Eine reine alkoholische, ätherische oder benzolische Lösung erhielt er durch Einleiten von H^2S in die Lösungsmittel, in welchen Sulfocyanquecksilber suspendirt war. Die freie Säure wirkt erst bei 100° auf Alkohol ein.

Sulfocarbonat. C. Vincent[1]) empfiehlt das zur Fabrikation

---

1) Compt. rend. **84**, 701.

von Alkalisulfocarbonaten nöthige Alkalisulfid aus Alkalisulfat, z. B. K^2SO^4, und Bariumsulfid herzustellen. Das erhaltene Kaliumsulfid kann durch Einleiten von CO^2 unter Schwefelwasserstoffaustritt in Kaliumcarbonat verwandelt werden und wird sich dieser Prozess bei der Verwerthung des Kaliumsulfats aus Zuckerrüben unter gleichzeitiger Anwendung der bei der Gährung der Zuckersäfte entweichenden Kohlensäure vortheilhaft zeigen.

Aus der etwas concentrirten Kaliumsulfidlösung lässt sich das Sulfocarbonat durch Digestion mit Schwefelkohlenstoff bei 50° leicht und billiger erhalten, wie nach den seitherigen Methoden.

Zur Vertilgung der Reblaus fertigte C. Cassius[1]) Tafeln aus Gelatine, Wasser und Schwefelkohlenstoff, welche durch Einrühren von CS^2 in verschiedener Menge (25, 50 und 75 Proc. der Masse) zu einer Lösung von 100 gr. Gelatine in 1 Liter Wasser hergestellt werden. Die Mischung geschieht bei 15—20°, dann ist abzukühlen. Der absorbirte Schwefelkohlenstoff entweicht langsam aus der Masse, welche desshalb bis zum Gebrauch unter Wasser aufbewahrt werden muss.

F. Rohart[2]) reclamirt die Priorität für die Anwendung der Gelatine zum genannten Zweck; Cassius[3]) bringt aber Beweise bei, dass er bereits im Jahre 1875 diesen Vorschlag veröffentlicht hatte.

Ed. Martineau[4]) empfiehlt zu ähnlicher Verwendung Schwefelkohlenstoff und Kaliumsulfocarbonat mit dem Leim der Seealgen zu vermischen.

Mercier[5]) wendet gegen die Phylloxera ein gelatinöses Präparat aus siccativ gemachtem Leinöl, Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff an, welches 70 Proc. des letzteren enthalten kann und ihn nur langsam austreten lässt.

Xanthogenate. F. L. Phipson[6]) beschrieb einige Reactionen des Kaliumxanthogenats. Kupfersalze erzeugen in saurer Lösung einen orangegelben Niederschlag; in alkalischer oder neutraler Lösung ist der Niederschlag canariengelb und stellt eine basischere Verbindung dar. Das xanthogensaure Kupfer ist in Ammoniak unlöslich. Das Nickelsalz bildet einen chokoladebraunen Niederschlag, der sich leicht in Ammoniak auflöst; das Kobaltxanthogenat ist grün und fast unlöslich in Ammoniak, so dass sich Kobalt und Nickel leicht durch verdünnten Ammoniak (1:1) nach der vorherigen Fällung als Xanthogenate aus der durch HCl schwach angesäuerten Lösung, trennen lassen, sowohl in quali-

1) Compt. rend. **85**, 748.
2) ibid. 841.
3) ibid. 933.
4) ibid.
5) Compt. rend. **84**, 916.
6) Compt. rend. **84**, 1459. Ch. News **36**, 150.

tativer wie vielleicht auch in quantitativer Beziehung. Zinkxanthogenat ist weiss und sehr leicht löslich in Ammoniak, wesshalb man Zink leicht durch diese Reaction von Iridium, Kobalt, Kupfer, Blei etc. trennen kann. Die ammoniakalische Lösung von Zink- und Nickelxanthogenat setzt beim Stehen an der Luft Krystalle eines ammoniakalischen Doppelsalzes ab.

Ausser dem gelben Kupferxanthogenat sind alle übrigen Xanthogenate dadurch charakterisirt, dass sie beim Auflösen in Salpetersäure den Geruch nach Salpeteräther erkennen lassen.

Metalle.

Im Jahre 1877 wurden drei neuentdeckte Metalle beschrieben, das Neptunium, das Lavoësium (s. S. 77) und das Davyum. Die früher von Mosander beschriebene, von Bunsen und Clève geleugnete gelbe Erbinerde, deren Metall Delafontaine Mosandrium nannte, soll nach Marignac und Delafontaine Terbinerde genannt werden zum Unterschied von der rothen Erbinerde Bunsen's (welche Mosander Terbinerde genannt hatte). Für das Niobium wurde von J. Lawr. Smith der angeblich ältere Name Columbium reclamirt. Siehe bei Niobium.

Alkalimetalle.

Kalium. Kaliumbestimmung. Die von Serullas vorgeschlagene Methode der Kaliumbestimmung mittelst Ueberchlorsäure beschrieb Th. Schlösing[1]) eingehend unter Anwendung einiger Abänderungen. Zuerst soll überchlorsaures Natrium analog dem seither gebräuchlicheren Kaliumsalz dargestellt werden, wobei sich das Chlorat vom Kochsalz entgegen der herrschenden Ansicht durch Krystallisiren leicht trennen lasse. Die Umwandlung des Chlorats durch Erhitzen in Hyperchlorat gelingt leicht, so dass fast keine Sauerstoffblase sich mehr entwickelt, wenn der teigige Zustand der Salzmasse eingetreten ist. Mit möglichst wenig Wasser zieht man das Hyperchlorat aus und fällt diese Flüssigkeit mit kochender Salmiaklösung, wobei ein krystallinischer Niederschlag von Ammoniumperchlorat entsteht, der durch Umkrystallisiren zu reinigen ist. Durch Erwärmen dieses Salzes mit verdünnter Salpetersäure (1:1) und etwas Salzsäure wird das Ammonium unter Stickgasentwicklung

---

1) Ann. chim. phys. [5], **11**, 561.

zersetzt und es hinterbleibt beim Eindampfen bis weisse Dämpfe auftreten eine nur Spuren von Salpetersäure enthaltende Ueberchlorsäure, welche zur Analyse verwendet wird. Man fügt in diesem Fall zu den Alkalisalzen Ueberchlorsäure im Ueberschuss und erhitzt in einem gewogenen Porzellantiegel auf dem Sandbad bis weisse Dämpfe von Ueberchlorsäure entweichen. Nach dem Erkalten wird mehrmals mit Alkohol von 36 ° durch Decantation extrahirt worauf man die Lösungen filtrirt. Das auf dem Filter bleibende Salz ist mit kochendem Wasser zu lösen und in den Tiegel zu bringen, dessen Inhalt eingedampft, bei 250 ° getrocknet und gewogen wird. Anwesenheit von Kalk, Baryt und Magnesia ist nicht schädlich, Sulfate sind jedoch mittelst Chlorbarium in Chloride zu überführen, ehe die Ueberchlorsäure zugefügt wird. Vf. gibt einige analytische Belege.

Ueber Kaliumbestimmung siehe auch bei Wismuthhyposulfit.

Sidney Lupton's [1]) Mittheilung über Oxyde des Kaliums ist bereits erwähnt worden [2]).

Die Löslichkeit der Alkalisalze in Aether ist nach William Skey [3]) grösser, wie man gewöhnlich annehme. Aetzkali und Carbonat ertheilen dem wasserhaltigen Aether alkalische Reaction und auch Magnesia und Kalk lösen sich in geringer Menge. Selbst wasserfreier Kalk zeigt nach Berührung mit Aetzkali Alkalinität. Salze wie die Chloride des Calcium's, Nickel's, Zink's, Cadmium's und Platin's, ebenso Nickel-, Kupfer- und Zinksulfocyanid, welche in wasserhaltigem Aether kaum löslich sind, werden von wasserfreiem Aether reichlicher aufgelöst und durch Zusatz von wenig Wasser wieder ausgeschieden. Vf. will aus Lösungen in wasserfreiem Aether Doppelsulfocyanide von Nickel oder Kupfer mit Alkaloiden erhalten haben. Nähere Angaben fehlen.

Kaliumtrijodid. Die Arbeit G. S. Johnson's [4]) über Kaliumtrijodid, welche an citirter Stelle ausführlicher abgedruckt ist, wurde bereits früher besprochen [5]). Beizufügen ist noch, dass Vf. verschiedene analytische Bestimmungen mittheilt, und dass das spec. Gewicht der jodähnlichen Krystalle, in ihrer Mutterlauge gemessen, sich bei 15 ° zu 3,498 im Mittel ergab. Aus dem Atomvolum (120,2) scheint hervorzugehen, dass das Trijodid nicht aus einem Molekül KJ verbunden mit einem Mol. Jod besteht, sondern aus einem At. Kalium vereinigt mit 3 Atomen Jod ohne Condensation. Der Körper schmilzt unter Abgabe von Jod bei 45 °.

Dass Bromkalium sich in Lösung mit Chlornatrium we-

1) Ch. Soc. J. 1876, **2**, 565.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 45.
3) Ch. News **36**, 48. Ch. Soc. J. 1876, **2**, 602.
4) Ch. Soc. J. 1877, **1**, 249.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 45.

nigstens theilweise umsetzt, schliesst J. H. Bill[1]) daraus, dass nach dem Genuss von Bromkalium sehr bald alles eingenommene Kalium durch den Harn austritt, während das Brom erst nach längerer Zeit verschwunden ist.

Wird chlorsaures Kalium und Jodkalium gleichzeitig innerlich als Medicament genommen, so sollen nach S. Bidwell[2]) Vergiftungserscheinungen eintreten, die ebensolchen Charakter besitzen, als sei jodsaures Kalium genossen worden. Obwohl beim Kochen der Lösungen von $KClO^3$ und KJ keinerlei Zersetzung bemerkbar wird, so muss nach obiger Beobachtung im Thierkörper doch eine Umsetzung angenommen werden.

Kaliumnitrit bereitet A. Étard[3]) durch Zusammenschmelzen gleicher Moleküle trocknen Kaliumsulfits mit trocknem Salpeter in einem Tiegel bei Rothgluth. $KNO^3 + K^2SO^3 = K^2SO^4 + KNO^2$. Nach dem Erkalten wird die Masse pulverisirt und mit wenig Alkohol, welcher das Nitrit löst, ausgezogen. Die Trennung der Salze kann bei Darstellungen in grösserem Massstab auch auf die ungleiche Löslichkeit der beiden Salze begründet werden.

Natriumnitrit würde aus den betreffenden Natriumsalzen auf analogem Weg darzustellen sein.

Volumetrische Bestimmung von Sulfaten. Ein Gemenge von Alkalisulfaten mit den Sulfaten des Calciums, Magnesiums und Alkali- oder Erdalkalinitraten oder -chloriden kann nach Ferd. Jean und H. Pellet[4]) bezüglich der an Alkalien und der an Kalk und Magnesia gebundenen Schwefelsäure mit Hülfe titrirter Schwefelsäure und titrirter Natriumcarbonatlösung analysirt werden. Die Vff. beschreiben die Einzelheiten des Verfahrens.

Kalisulfate des Chroms und Eisens siehe bei Chrom.

Natrium. Chlornatrium-Chlorammonium. Chevreul[5]) fand im Guano würfelförmige Krystalle, welche aus Chlornatrium und Chlorammonium bestanden. Durch Zusammenkrystallisirenlassen der nach Molekülen gemischten Salze (auch Chlorkalium wurde angewandt) entstanden Würfel. Das aus KCl und NH^4Cl erhaltene Product zeigte einen sehr variablen Chlorkaliumgehalt. Gleiches war der Fall bei Anwendung von NaCl und NH^4Cl, doch zeigte sich hier die Erscheinung, dass bei einem Molekülverhältniss NH^4Cl:NaCl wie 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3 stets Würfel erhalten wurden, bei den Verhältnissen 2 : 1 und 3 : 1 fanden sich nur Nadeln, welche an die Form

---

1) Ch. News **36**, 86.
2) Arch. Pharm. [3], **11**, 343.
3) Compt. rend. **84**, 234. Bull. soc. chim. **27**, 434.
4) Bull. soc. chim. **27**, 203.
5) Compt. rend. **85**, 493.

des reinen Salmiaks erinnern. Auch die dendritischen Krystallisationen wurden analysirt.

Chlornatrium und Schwefelwasserstoff. G. Lunge[1]) besprach kritisch eine von Kingzett verfasste grössere Reihe von Artikeln über die Sodaindustrie und erwähnte dabei Kingzett's Vorschläge, den aus Sodarückständen erhaltenen Schwefelwasserstoff zu verwerthen. Von chemischem Interesse ist die Beobachtung, dass H^2S stark erhitztes Chlornatrium unter Salzsäureentwicklung theilweise zersetzt; beim Schmelzpunkte des Salzes belief sich die Menge des in Schwefelnatrium umgesetzten Salzes auf 1 bis 15 Proc.

Ammoniaksodaprozess. Nach Versuchen G. Th. Gerlach's[2]) scheidet Kohlensäure aus der mit Ammoniak gesättigten Lösung von Natriumsulfat oder von Chilisalpeter, ebenso wie beim Ammoniaksodaprocess mittelst Kochsalz, Natriumbicarbonat aus. Vf. liess sich daher ein Verfahren patentiren, welches aus Gaswasser Ammoniumsulfat unter gleichzeitiger Gewinnung von Natriumbicarbonat herstellt. Auch Kochsalz verwendet er, um das Gaswasser in analoger Weise direct zu verwerthen. Weiterhin gibt Vf. Vorschrift, wie Salmiak und Kochsalz resp. Ammoniumsulfat und Natriumsulfat, die sich gemeinschaftlich in Lösung befinden, von einander durch Krystallisation zu trennen sind. Eine Lösung, die etwa gleiche Aequivalente der Sulfate enthält, lässt beim Erkalten das Doppelsalz $Na(NH^4)SO^4+H^2O$ auskrystallisiren; wird jedoch jene Lösung siedend eingedampft, so scheidet sich das Glaubersalz wasserfrei aus und Ammoniumsulfat bleibt in der Lösung.

Lithium. Vorkommen im Sodalith. Die Gegenwart des Lithiums im Sodalith aus Grönland wurde von A. R. Leeds[3]) mittelst des Spectroskops entdeckt.

Ammonium. Bestimmung desselben. E. Francis[4]) beschrieb einen Apparat zur volumetrischen Bestimmung des Ammoniaks mit Natriumhyperbromit.

Ueber die Dissociation der Ammoniumsalze bei Gegenwart metallischer Sulfide stellten Ph. de Clermont und H. Guiot[5]) Versuche an. Salmiak löst in der Kälte ein wenig Mangansulfür, aber ohne dass Zersetzung eintritt, denn keine Spur von $(NH^4)^2S$ ist wahrzunehmen; beim längeren Kochen entweicht jedoch aller Schwefel als Schwefelammonium und aus der zurückbleibenden Lösung krystallisirt die Verbindung $MnCl^2 \cdot 16NH^4Cl + H^2O$. Bei übermässigem Mangansulfid verschwand nach 32stündigem Kochen auch alles Ammoniak resp. Ammonium aus der Lösung.

1) Dingl. pol. J. **224,** 195, 318.
2) Dingl. pol. J. **223,** 82.
3) Americ. Ch. **7,** 326.
4) Ch. News **35,** 201.
5) Compt. rend. **85,** 37.

Dieser Vorgang erklärt sich durch die bereits bekannte Thatsache, dass beim Kochen des Ammoniumchlorids NH^3 entweicht und freie Salzsäure gebildet wird; diese zersetzt nun das MnS und der entwickelte H^2S bildet mit dem NH^3 das beobachtete Am^2S.

Schwefelsilber wurde durch Salmiaklösung nicht zersetzt.

Brom- und Jodammonium sind nach Wells[1]) in reinem Aether nicht unlöslich, die Löslichkeit nimmt aber im Verhältniss seines Alkoholgehalts beträchtlich zu. (Nähere Angaben fehlen in der citirten Quelle.)

Ammoniumnitrit. Phil. Zöller und E. A. Grete[2]) prüften die Bildung von Ammoniumnitrit beim Verbrennen von gereinigtem Wasserstoff und ganz reiner Luft und constatirten die Bildung geringer Mengen jenes Salzes.

Berthelot[3]) beobachtete wiederholt die Bildung von Ammoniumnitrit aus reinem Stickstoff und Wasser bei längerem Durchgehen dunkler electrischer Entladung eines sehr kräftigen Rhumkorff'schen Apparates. Bei schwacher Spannung wurde indess dieses Resultat nicht erreicht.

Bei der Electrolyse einer Lösung von Ammoniumnitrat in Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. tritt nach W. Gibbs[4]) am einen Pol reiner Stickstoff, am andern Pol reiner Sauerstoff auf.

Sauere Ammoniumsulfate glaubt Schweitzer[5]) erhalten zu haben, indem er bei 100° getrocknetes normales Sulfat stärker erhitzte. Dabei schmolz es ruhig und gab ohne Aufbrausen die Hälfte seines Ammoniaks ab; stärker erhitzt verlor es unter Aufschäumen $^1/_4$ seines Ammoniaks und seiner Schwefelsäure. Bei einer etwas über dem Siedepunkt des Quecksilbers liegenden Temperatur bildete sich eine teigartige, schleimige Masse, welche bei Rothgluth leicht flüssig wird. Die teigartige Masse wurde so lange erhitzt, bis sie kein NH^3 mehr abgab und soll nun der Formel NH^4HSO^4 entsprechen und nach der Gleichung $(NH^4)^2SO^4 = NH^4HSO^4 + NH^3$ entstanden sein. Wurde das Erhitzen indess bei höherer Temperatur noch fortgesetzt, so war erneuter Gewichtsverlust zu beobachten und man erhielt eine Verbindung, welche der Formel $(NH^4)^2H^4(SO^4)^3$ zu entsprechen scheint.

Ueber Hydroxylamin siehe bei Stickstoff.

---

1) Arch. Pharm. [3], **11,** 454 aus Americ. Journ. of Pharm. [4], **6,** 491.
2) Berl. Ber. **10,** 2144.
3) Bull. soc. chim. **27,** 338.
4) Berl. Ber. **10,** 1388.
5) Ch. News **36,** 95. Arch. Pharm. [3], **11,** 456 aus Americ. Chemist 1876, Nro. 74, p. 42.

Alkali-Erdmetalle.

Barium. Baryt, Strontian und Kalk können nach G. Brügelmann [1]) durch Erhitzen ihrer salpetersauren Salze in krystallisirtem Zustand erhalten werden. Die Krystalle sind mokroscopische Hexaeder. Die Krystalle des Kalks sind am grössten ausgebildet. Die Glühoperation ist in einem Porzellankolben oder einer Porzellanretorte vorzunehmen und wird so lange fortgesetzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Das Glühen von Calciumnitrat lässt sich auch in grösseren Porzellantiegeln über der Glühlampe ausführen, da Kalk nicht so begierig Kohlensäure aufnimmt, wie Baryt oder Strontian. Der krystallisirte Kalk ist dem Einfluss der Feuchtigkeit und der Säure gegenüber viel widerstandsfähiger wie der amorphe.

Baryt und Sauerstoff. Bekanntlich schlug Boussingault vor, zur Gewinnung des Sauerstoffs aus der Luft für technische Zwecke Baryt in einem Luftstrom der beginnenden Rothgluth auszusetzen und dann nach Abstellung der Luftzufuhr das entstandene Superoxyd durch starke Gluth wieder zu zersetzen. Es zeigte sich aber, dass der Baryt nach und nach bei Wiederholung der Operation immer rascher in der Eigenschaft Sauerstoff aufzunehmen abnimmt und dass eine moleculare Umwandlung daran schuld zu sein scheint. Es galt daher die Austreibung des Sauerstoffs aus dem Superoxyd bei niedrigerer Temperatur zu bewirken. Ein Dampfstrom zersetzt das Superoxyd schon bei dessen Entstehungstemperatur, aber es entstand Bariumhydrat, welches sich nicht in Superoxyd überführen liess.

Neuerdings angestellte Versuche zeigten [2]), dass im Vacuum, wie solches durch eine Sprengel'sche Pumpe in der mit Bariumsuperoxyd beschickten Porzellanröhre hergestellt wurde, der Sauerstoff sich schon bei dunkler Glühhitze fast in theoretischer Menge aus dem Superoxyd entwickelt; bei Kirschrothgluth entweicht er noch viel rascher. Hält man das ausgetretene Gas im geschlossenen Apparat zurück und lässt dann den Baryt erkalten, so absorbirt er wieder den abgegebenen Sauerstoff und das Vacuum wird wieder hergestellt. Bei Anwendung einer zwischen dunkler Gluth und Kirschrothgluth liegenden Temperatur vermindert sich die Sauerstoff absorbirende Eigenschaft des Baryts auch bei fortgesetztem Gebrauche nicht. Statt der Quecksilberpumpe wäre bei Ausführung des Versuchs in grösserem Massstab eine Wasserluftpumpe nach Alvergniat anzuwenden, welche ein genügendes Vacuum herstellen lässt.

---

1) Pogg. Ann. [2], **2**, 466. 2) Compt. rend. **84**, 521.

Bariumjodid. Ueber die Zusammensetzung des krystallisirten Jodbariums lagen abweichende Angaben von Croft und Werther vor; ersterer erhielt aus Barytwasser und Jod nach Entfernung des jodsauren Bariums grosse zerfliessliche Prismen, welche 7 Moleküle Wasser enthalten; letzterer gewann aus unterschwefligsaurem Barium und Jod an der Luft sofort rothbraun werdende Krystalle mit 2 Mol. Wasser; eine an Krystallwasser reichere Verbindung hatte er nicht erhalten können. Julius Thomsen[1]) stellte nun zur Controle aus Bariumcarbonat und farbloser Jodwasserstoffsäure Jodbarium dar und liess die eingedampfte Lösung in trockener, kohlensäurefreier Luft krystallisiren. Das Salz hatte ganz die Eigenschaften des von Croft beschriebenen Bariumjodids, färbte sich nicht braun und enthielt nur 0,6 Proc. Wasser mehr als der Formel $BaJ^2 + 7H^2O$ entspricht. Ein an Wasser ärmeres Salz konnte nicht dargestellt werden und glaubt Vf., dass Werther's Angabe auf einer Verwechslung beruht. Durch Bestimmung der Lösungswärme des feuchten und des etwas verwitterten Salzes ergab sich gleichfalls, dass 7 Mol. Krystallwasser den richtigen und normalen Wassergehalt darstellen.

Oxalate und Carbonate der Alkali-Erdmetalle. Watson Smith[2]) liess äquivalente Mengen von oxalsaurem Natrium auf kohlensaure Erden, sowie oxalsaure Erden auf Natriumcarbonat einwirken und gab die bei kalter und bei heisser Digestion umgewandelten Mengen der Natriumsalze in Procenten an.

Strontium. L. Dieulafait[3]) berichtete über das Vorkommen von Strontiumverbindungen in der Natur. In allen Meerwassern findet sich Strontium theils als Carbonat, theils als Sulfat und unter den mineralischen Bestandtheilen der Seethiere ist es überall zu finden. Da auch die Ueberreste der Thiere aus Meeren früherer geologischer Epochen Strontium enthalten, so müssen die Meere, in welchen sie gelebt haben analog den heutigen Meeren strontiumhaltig gewesen sein. Auch die in früher Zeit gebildeten Gypslager enthalten — soweit sie geprüft wurden — Strontium, und da die Mineralsalzquellen ihre Bestandtheile aus strontiumhaltigem Gestein entnehmen, so müssen sie gleichfalls sämmtlich Strontium enthalten; 71 wurden bereits in dieser Hinsicht vom Vf. nach seiner Methode geprüft und alle zeigten Strontiumgehalt.

Calcium. Ueber die Ausfällung des Kalks durch Alkalicarbonate hat E. Drechsel[4]) Versuche angestellt, da die seit-

---

1) Berl. Ber. **10,** 1343.
2) Ch. Soc. J. Sept. 1877.
3) Compt. rend. **84,** 1303.
4) J. pr. Ch. **16,** 169.

herigen Angaben sich theilweise widersprechen und Vf. die Frage beantworten wollte, in wie weit die Abscheidung von kohlensaurem Calcium beim Erhitzen einer ammoniakalischen Flüssigkeit als ein Zeichen für die Anwesenheit von Carbaminsäure angesehen werden dürfe. Werden verdünnte Lösungen von Chlorcalcium und Natriumcarbonat gemischt, so hält die vom flockigen Niederschlag getrennte Flüssigkeit noch Calciumsalz gelöst, welches beim Kochen als Carbonat niederfällt. Ist aber der flockige Niederschlag durch längeres Stehen oder kräftiges Schütteln (am besten fügt man erst wenig $CaCl^2$ zu und schüttelt stark) krystallinisch geworden, so trübt sich das Filtrat beim Kochen nicht mehr. Völlig normales Ammoniumcarbonat verhält sich der Soda ganz analog, während das gewöhnliche käufliche Ammoniumcarbonat selbst nach langem Schütteln des Niederschlags immer noch ein sich beim Kochen stark trübendes Filtrat liefert. In der Flüssigkeit war jedoch nicht kohlensaures, sondern carbaminsaures Calcium gelöst, welches durch das Kochen zersetzt wurde. Eine Angabe Hofmeister's, dass Calciumcarbonat in Flüssigkeiten, welche Kali, Natron oder Kalkhydrat enthalten, löslicher sei, als in Wasser und dass eine solche Lösung sich beim Erhitzen trübe, wurde vom Vf. mit Hülfe eines complicirten Apparates geprüft und für unrichtig befunden. Calciumcarbonat ist in alkalischen Flüssigkeiten fast absolut unlöslich und die Lösung scheidet keine Spur eines Niederschlags beim Kochen ab. Aus den Versuchen ergibt sich ferner, dass die Abscheidung von Calciumcarbonat beim Erhitzen einer ammoniakalischen Lösung sehr gut als Reaction auf Carbaminsäure betrachtet werden darf, vorausgesetzt, dass der ev. anfangs entstehende Niederschlag von Calciumcarbonat zuvor durch Schütteln völlig in krystallinischen Zustand gebracht worden war.

Chlorkalk. Eine umfangreiche Arbeit über die Technologie des Chlorkalks ist von Ferdinand Hurter[1]) verfasst worden; dabei wurden zahlreiche Laboratoriumsversuche mitgetheilt, welche die Schichthöhe des mit Chlor zu sättigenden Kalks etc. betreffen. Weiterhin wird der Einfluss anderer, dem Chlor beigemengter Gase besprochen und Versuche über die Absorption von Gemengen aus Chlor und Kohlensäure durch Kalk erwähnt. Schliesslich discutirt Vf. auch den Einfluss der Wärme auf den Chlorkalk und fand, dass starker Chlorkalk beim Glühen mehr Chlor verliert wie schwächerer, so dass es scheint, als ob immer annähernd die Verbindung $CaO \cdot CaCl^2$ zurückbliebe.

Calciumsulfat. J. Haver Droeze[2]) bestimmte die Lös-

1) Dingl. pol. J. **223**, 417; **224**, 71, 424. 2) Berl. Ber. **10**, 330.

lichkeit des Gypses in Wasser und einigen Salzlösungen. Dabei ergab sich, dass man die Abkühlungsmethode (Sättigung bei etwas erhöhter Temperatur und Abkühlung) zur Erlangung gesättigter Gypslösungen anwenden kann, aber die Flüssigkeit mit dem suspendirten überschüssigen Gyps oft zu schütteln hat, damit keine Uebersättigung eintritt. Die Bestimmungen der Löslichkeit in Wasser harmoniren mit den Resultaten Marignac's bei niederen Temperaturen vollständig, während sie bei 19,5—38 ° etwas davon abweichen und das Löslichkeitsmaximum etwas höher gefunden wurde. Vf. gibt eine Tabelle, welche nach seinen eigenen und den Versuchen Marignac's die Wassermengen angibt, welche zur Auflösung von 1 Thl. Gyps bei Temperaturen von 0 ° bis 100 ° nöthig sind. Die Zahlen sind aus einer graphischen Darstellung von 5 zu 5 ° Temperaturerhöhung entnommen. Aus der Tabelle ergibt sich, dass Poggiale mit übersättigten, Church und Cossa mit ungesättigten Lösungen gearbeitet haben.

Weiterhin wurde die Löslichkeit des Gypses in ganz oder theilweise gesättigter Salmiaklösung, in Kochsalz-, Chlorkalium- und Chlormagnesiumlösung, sowie in Lösungen von Ammoniumnitrat, Natrium- und Kaliumnitrat, in Ammonium-, Natrium-, Kalium- und Magnesiumsulfat geprüft. Beim Auflösen festen Kaliumsulfats in gesättigter Gypslösung entstand ein Niederschlag, welcher das von Rose und Phillips beschriebene Doppelsalz $CaSO^4 \cdot K^2SO^4 + H^2O$ darstellte.

Durch Behandlung einer bei 13 ° gesättigten Chlorkaliumlösung mit Gyps wurde eine durch Filtriren zu klärende Flüssigkeit erhalten, und zu dieser Kaliumsulfat gefügt. Nachdem Dasselbe aufgelöst war, entstand ein aus Kryställchen bestehender Niederschlag, dessen Analyse ungefähr (die Differenzen betragen bei den Metallen z. Th. über 2 %) der Formel $CaSO^4 \cdot K^2SO^4 \cdot 2KCl + H^2O$ entspricht.

Die Chloride und Nitrate der Alkalimetalle und das Magnesiumchlorid erhöhen die Löslichkeit des Gypses, eine gesättigte Lösung mehr wie eine verdünnte, die Nitrate mehr wie die Chloride. Der Unterschied zwischen Kalium- und Natriumchlorid und zwischen Kalium- und Natriumnitrat ist gering; die Ammoniumsalze weichen davon ab.

Die Sulfate haben nur sehr wenig Einfluss auf die Löslichkeit; gesättigte Kaliumsulfatlösung löst weniger wie Wasser, Magnesiumsulfat löst bei 14,5 ° gar keinen Gyps.

Doppelsalze des Calciumsulfats. Mischt man nach A. Ditte[1]) fein gepulverten Gyps (sein Wassergehalt ist gleichgültig)

1) Compt. rend. **84**, 86.

mit einer kalten und concentrirten Lösung von Kaliumsulfat, so vereinigen sich beide Salze fast augenblicklich; wenn man die Kaliumsulfatlösung oben auf den Gyps gegossen hatte, entstanden concentrisch gruppirte Krystallnadeln in grosser Menge. Dieselben stellen folgendes Doppelsalz dar: $2CaSO^4 \cdot K^2SO^4 + 3H^2O$. Kocht man diese Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure, so hinterbleibt ein weisser Niederschlag, welcher nach 24 Stunden in prismatische Kryställchen des Doppelsalzes: $CaSO^4 \cdot K^2SO^4 + H^2O$ übergeht (das übrigens schon längst bekannt ist; siehe auch vorige Seite, sowie Jahresb. f. r. Ch. 1876, 55. Ref.).

Wird Gyps mit den Lösungen von Kaliumsalzen solcher Säuren, die mit Calcium unlösliche Salze bilden, zusammengerührt, so entsteht auch ein sich erhärtendes Gemisch, so bei Carbonat, Phosphat, Borat, Silicat etc. des Kaliums, aber es werden keine Doppelsalze gebildet.

Aus Rubidiumsulfat und Gyps entsteht das krystallisirte Doppelsalz $2CaSO^4 \cdot Rb^2SO^4 + 3H^2O$.

Ammoniumsulfatlösung bildet mit Gyps nach einigen Tagen glänzende Nadeln des Salzes $CaSO^4 \cdot (NH^4)^2SO^4 + H^2O$. Mit Natrium-, Lithium-, Magnesium- und Thalliumsulfat entstehen dagegen selbst nach Monaten keine Doppelsulfate.

Calciumsulfat und Chlornatrium. M. Pattison Muir[1]) prüfte im Hinblick auf Reactionen, welche Graham mittelst Diffusionsversuchen zwischen Calciumsulfat und Alkalichloriden ausgeführt hatte, das Verhalten von $CaSO^4$ zu NaCl-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und constatirte, dass längere (mehrere Wochen dauernde) Digestion bei gewöhnlicher Temperatur eine Umsetzung bewirkt. Es ist anzunehmen, dass auch im Erdboden dieser Prozess stattfindet und für die Ernährung der Pflanzen wichtig ist. Die Bildung von Na^2SO^4 steht nicht blos mit der Zeit, sondern auch mit der Masse des überschüssigen Chlornatriums im Verhältniss.

Calciumphosphatglas. Durch Erhitzen von saurem Calciumphosphat erhielt Sidot[2]) zunächst eine teigige Masse, welche unter fortwährendem Umrühren mit einem Eisenspatel solange einer dunklen Rothgluth ausgesetzt wurde, bis die Masse syrupartig und durchsichtig geworden war. Hierauf wurde sie in einem Tiegel langsam bis zu sehr heller Rothgluth gebracht, etwa 2 Stunden so erhalten und dabei anfangs öfter umgerührt. Die erhaltene glasige Masse ward dann zum Erkalten in einen heissen, sofort zu bedeckenden Mörser gegossen, um sich darin langsam abzukühlen. Auch in grossen Platinschalen wurde das Schmelzen vorgenommen und dabei

---

1) Ch. News **36**, 202.

2) Compt. rend. **84**, 1501.

ein tadelloses Glas erhalten. Die Dichte dieses Glases war 2,6; sein Brechungsindex 1,523 (Crownglas zeigt 1,525). Man kann das Glas wie das gewöhnliche verarbeiten, schleifen etc. Es wurden so den Strassbrillanten gleichende Producte gewonnen, Prismen und Brillengläser hergestellt u. s. w. Das Calciumphosphatglas löst nicht alle Metalloxyde auf, wie das gewöhnliche Glas, aber durch Cobalt und Chrom wird es gefärbt, so dass sehr schöner Saphir und Peridot dargestellt werden konnte. Die Saphire haben vor den natürlichen Saphiren und den aus Strass imitirten den Vorzug, sowohl bei Tages- als bei Gasbeleuchtung feurig rothviolett zu erscheinen.

Durch Säuren scheint das neue Glas in der Kälte nicht angegriffen zu werden, wohl aber in der Siedhitze und ebenso auch durch Alkalien; Flusssäure greift es nicht an, wesshalb es zum Emailliren von Tiegeln dienen könnte.

Die Zersetzung des sauren Calciumphosphats durch Natriumcarbonat wird manchmal in Lehrbüchern in solcher Weise erklärt, als ob gewöhnliches Natriumphosphat, Calciumcarbonat, Kohlensäure und Wasser entstünden, dagegen bestätigen A. Frebault und A. Destrem[1]) die von anderer Seite schon früher aufgestellte Beobachtung, dass der Prozess nach der Gleichung verläuft: $2CaH^4(PO^4)^2 + 2Na^2CO^3 = 2Na^2HPO^4 + Ca^2H^2(PO^4)^2 + 2CO^2 + 2H^2O$. Ferner constatirten die Vf., dass saures Calciumphosphat darum nicht das Natriumcarbonat in solcher Weise zersetzen kann, dass Natriumphosphat und Calciumcarbonat entsteht, weil umgekehrt Natriumphosphat das kohlensaure Calcium zersetzt. In der Kälte entsteht dabei zunächst Natriumbicarbonat, welches beim Erhitzen zerfällt. Wie Calciumcarbonat verhalten sich auch die Carbonate des Ba, Mg, Zn und Mn.

E. Hirschsohn[2]) prüfte die Darstellungsmethoden eines zur medicinischen Verwendung geeigneten Calciumphosphats und constatirte — wie schon Andere vor ihm —, dass das Präparat aus Chlorcalcium und Natriumphosphat dargestellt werden muss.

Magnesium. Ueber die spectralanalytische Unterscheidung der Thonerde von Magnesia bei Gegenwart von Purpurin theilte Hermann W. Vogel[3]) weitere Beobachtungen mit. Es zeigte sich, dass das Purpurin des Handels häufig kleine Mengen von Cochenille enthält, was mittelst des Absorptionsspectrums erkannt werden kann. Auch wurde beobachtet, dass eine alkalische Purpurinlösung sehr intensive Absorptionsstreifen zeigt, welche mit

---

1) Bull. soc. chim. **27**, 499.
2) Pharm. Z. Russl. **16**, 385.
3) Berl. Ber. **10**, 157.

den bei Gegenwart von Magnesia oder Thonerde auftretenden verwechselt werden können. Setzt man aber eine Spur einer Kalksalzlösung, z. B. Gypswasser zu, so verschwindet der eine Streifen und das reine Purpurinspectrum bleibt allein bestehen. Es wird daher gerathen, vor einer eventuellen Prüfung Gypswasser zuzufügen. v. Lepel hatte dem Kalk, wenn er in grösserer Menge vorhanden ist, eine ähnliche Reaction wie der Magnesia zugeschrieben; die Beobachtung Vogel's lässt aber vermuthen, dass ein geringer Magnesiumgehalt die Ursache davon gewesen sei. Kleine Differenzen in der Stellung der Streifen seien nicht entscheidend, da die Absorptionsstreifen keine so feste Lage haben, wie die Linien der Flammenspectren. Vf. gab Skizzen verschiedener Cochenille- und Purpurinspectren.

Auch F. von Lepel[1]) setzte seine Versuche fort und erwähnt auf welche Weise er Magnesia in Aschen, Mineralien etc. durch die Purpurinreaction erkannt habe, nachdem der vorhandene Kalk durch Seignettesalz oder neutrales weinsaures Kalium niedergeschlagen war. Indessen kann bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kalk und Magnesiasalzen auch ein dem Thonerdespectrum völlig gleichendes Absorptionsspectrum erhalten werden; Ammoniak beeinflusst gleichfalls die Reaction. Ueberschuss an Kalk und Ammoniak sei jedenfalls zu vermeiden. Vf. prüfte nun eine ganze Reihe der verschiedenartigsten Objecte aus dem Thier- und Pflanzenreich auf Magnesia.

Hermann W. Vogel[2]) erklärt jedoch nochmals in einer späteren Notiz das Ausfällen des Kalks mit Weinsäure für bedenklich und empfiehlt zur Nachweisung von Magnesiaspuren den Kalk mit Ammoniumcarbonat und Salmiak abzuscheiden.

Fluormagnesium. Das auf nassem Wege dargestellte Fluormagnesium, $MgFl^2$, bildet nach A. Cossa[3]) ein weisses amorphes Pulver. Lässt sich durch Schmelzen mit NaCl und KCl in Krystallblättchen erhalten; schmilzt beim Schmp. des Gusseisens und erstarrt in den Formen des Sellaïts (spec. Gew. 2,856 bei 12 ^{0}). Ist kaum löslich in Säuren; wird von conc. Schwefelsäure zersetzt und bildet mit Erdalkalisalzen krystallinische, leicht schmelzbare, durch Wasser zersetzbare Verbindungen.

Magnesiumphosphat. Im Sediment eines stark alkalischen Harns fanden B. Tollens und C. Stein[4]) Kryställchen, welche, den Winkelverhältnissen nach, Magnesiumphosphat zu sein schienen. Zur Vergleichung wurde Magnesiumphosphat künstlich dargestellt; beim Vermischen verdünnter Lösungen von gewöhnlichem

1) Berl. Ber. **10**, 159.
2) Berl. Ber. **10**, 374. S. auch physikalische Chemie.
3) Gazz. chim. it. **7**, 212. Groth. Z. **1**, 207.
4) Ann. Ch. **187**, 79.

Natriumphosphat mit Magnesiumsulfat, am besten mit geringem Zusatz von Soda oder Natriumhydrocarbonat, schieden sich am Boden des Gefässes Kryställchen ab, deren Analyse die Formel $Mg^3(PO^4)^2+22H^2O$ ergab. Die Winkelverhältnisse dieser Krystalle waren denjenigen der im Harn gefundenen sehr ähnlich.

Auch die Winkel der Kryställchen künstlich dargestellten Ammonium-Magnesiumphosphats wurden gemessen.

Durch Vermischen der Lösungen von saurem Kaliumorthophosphat und Chlorcalcium konnte saures Calciumphosphat $CaHPO^4+2H^2O$ in Krystallen erhalten werden, welche die Winkelmessung gestatteten. Als Reagenz, um in Harnsedimenten mikroscopische Kryställchen von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium, Magnesiumphosphat und Calciumphosphat neben einander zu erkennen, empfiehlt Vf. eine Lösung von 1 Thl. käuflichem Ammoniumcarbonat in 5 Thln. Wasser zu benutzen, wobei die Kryställchen verschiedenartig angegriffen werden. Directe Versuche ergaben, dass krystallisirtes Magnesiumphosphat durch Ammoniumcarbonat in $MgNH^4PO^4+6H^2O$ überführt wird.

Bischofit nannte Ochsenius [1]) ein neues Mineral der Stassfurter Abraumsalze; dasselbe besitzt die Formel $MgCl^2+6H^2O$. E. Pfeiffer [2]) untersuchte gleichfalls den Bischofit, welcher in feinstänglichen Anhäufungen, oft in einer für das unbewaffnete Auge unerkennbaren Vertheilung die ganze obere Abtheilung des Salzlagers durchdringen soll. Pf. beobachtete, dass die durch Zerfliessen des Bischofit's entstehende Chlormagnesiumlösung ebenso wie eine solche auf andere Weise hergestellte Flüssigkeit bei 40—50° krystallinisch erstarrt, beim Erkalten aber wiederum flüssig wird. Bei Zusatz von etwas Chlorkalium krystallisirte in einer der Sonne ausgesetzten Chlormagnesiumlösung Carnallit in rhombischen abgekürzten Formen.

Sonomaït; $Al^2S^3O^{12}+3MgSO^4+33H^2O$; vom Geyser in Sonoma, Californien; farblos, seideglänzend, krystallinisch. (F. V. Hayden [3]).)

Beryllium. Atomgewicht und specifische Wärme des aus wasserfreiem Berylliumchlorid mittelst Natrium gewonnenen Berylliums wurden von J. Emerson Reynolds [4]) bestimmt, indem er die Gewichtsmenge Beryllium feststellte, welche bei der Abkühlung von 100° ebensoviel Wärme abgibt, wie 108 Centigramm Silber. Aus diesen Versuchen fand Vf. das Atomgewicht des Berylliums als $4,6\times2=9,2$; die Atomwärme ergab sich zu 5,910, während die des Silbers 6,157 beträgt. Die etwas zu niedrigen Werthe werden

1) Ochsenius, Bildung der Steinsalzlager etc. Halle 1877.
2) Arch. Pharm. [3], **11**, 296.
3) Groth's Zeitschr. **1**, 380.
4) Phil. Mag. [5], **3**, 38. Pogg. Ann. Beibl. **1**, 117, Ch. News **35**, 119.

durch die Gegenwart von etwas Platin erklärt, vom Platintiegel herrührend, in welchem die Reduction des Chlorids stattgefunden hatte. Die specifische Wärme des Berylliums ist nach obigen Versuchen 0,642.

Trennung des Berylliums von Aluminium. Greville Williams[1]) stellte Versuche über die Trennung des Berylliums vom Aluminium an und constatirte zunächst experimentell, dass 1 Decigramm Beryllerde bleibend in 25 cbcm. einer gesättigten Ammoniumcarbonatlösung löslich ist. Aus einer Aluminium und Beryllium gemeinschaftlich enthaltenden Lösung konnte durch Ammoniumcarbonat nicht alles Beryllium von der Thonerde getrennt werden, welche noch etwa 2 Proc. der Beryllerde festhielt. Wenn indess eine genügende Anzahl von Extractionen ausgeführt werden, so beträgt der mögliche Fehler der Analyse etwa ½ Proc. Bariumcarbonat schlägt Thonerde vollkommen nieder, Beryllerde aber nur unvollständig; bei Gegenwart von Thonerde wird sie indess in höherem Grade mit niedergerissen.

Erdmetalle.

Aluminium. Gewinnung des Metalls. Eine Zusammenstellung der zur Gewinnung des Aluminiums vorgeschlagenen Methoden und eine Beschreibung des in der Fabrik von Salindres bei Alais in Frankreich angewandten Verfahrens (Reduction des Aluminium-Natriumchlorids durch Natrium) nebst Angabe der Betriebs- etc. Kosten (nach Würtz) findet sich in Dingl. pol. J. **223,** 323.

Ueber die Widerstandsfähigkeit des Aluminiums gegen Abnutzung beim Gebrauch daraus gefertigter Waaren, Esslöffel etc., hat Clemens Winkler[2]) vergleichende Versuche ausgeführt. Es wurden Löffel aus reinem Aluminium, Neusilber und Silber ein Jahr lang in Gebrauch genommen und von Zeit zu Zeit gewogen, wobei sich ergab, dass das Aluminium wohl rascher abgenutzt wird wie Silber, aber langsamer wie Neusilber, etwa im Verhältniss Ag:Al:Neusilber wie 1:1,56:2,49.

Aluminium und Soda. J. W. Mallet[3]) schmolz Aluminium und Soda bei sehr hoher Temperatur in der Erwartung, ein Kohle-Aluminium analog dem Kohle-Eisen zu erhalten; das Resultat war indess ein negatives. Es zeigte sich übrigens, dass alles Natrium verflüchtigt und das Aluminium oxydirt wird. Die entstandene Thonerde ist zum Theil krystallisirt und bildet dann farblose hexagonale

1) R. Soc. Proc. **26,** 165. Ch. News **35,** 256.

2) Dingl. pol. J. **226,** 70.

3) Ann. Ch. **186,** 155.

Krystallblättchen von starkem Glanz und bedeutender Härte. Auch amorphe schwarze Kohle, die z. Th. lange Fäden bildete, wurde beobachtet. Kohlenoxyd, welches die Tiegelwände resp. eine den Tiegel umgebende Russschichte durchdringend zum Aluminium gelangte, ward bei sehr hoher Temperatur zwar auch reducirt, aber da die abgeschiedene Kohle viel geringer war, als bei Zusatz von Natriumcarbonat, so ergibt sich hieraus, dass das Carbonat durch Aluminium wirklich reducirt wird.

Stickstoffaluminium, Al^2N^2, wurde in Form gelber krystallinischer Partikel auf dem Aluminiumregulus bei jenen Versuchen gefunden. Auch Kryställchen von honiggelber Farbe, aber sehr geringer Grösse, wurden erhalten. Das Stickstoffaluminium wird an feuchter Luft undurchsichtig und zerfällt nach 8—14 Tagen unter Ammoniakentwicklung zu weisser, pulverförmiger Thonerde. Säuren und Laugen zersetzen es rasch, wenn sie concentrirt sind und es bildet sich Ammoniumsalz resp. Ammoniak. Der Stickstoffgehalt wurde durch Bestimmen des beim Schmelzen der Substanz mit Aetznatron im Wasserstoffstrom entwickelten Ammoniaks festgestellt.

Nachweisung von Thonerde. Thonerde lässt sich nach Hermann W. Vogel[1]) in der Art spectroskopisch neben Eisen erkennen, dass man die alles Eisen als Oxyd enthaltende Lösung mit Rhodankalium im Ueberschuss versetzt, das rothe Eisenrhodanid mit Aether durch mehrmaliges Ausschütteln extrahirt und nun zur blassgelben Flüssigkeit Purpurin zufügt und ihr Spectrum prüft. Gegenwart von Mangan beeinträchtigt die Reaction.

Unterscheidung der Thonerde von Magnesia siehe bei Magnesium.

Bestimmung der Thonerde und des Eisenoxyds. Auf das (Seite 32 angegebene) Verhalten der Phosphorsäure gegen Ammoniak bei Gegenwart verschiedener Basen begründet H. Pellet[2]) eine Bestimmungsmethode der Thonerde und des Eisenoxyds bei Gegenwart von Phosphorsäure. Man fügt zur sauren Lösung einen Ueberschuss von Chlorcalcium und fällt dann mit Ammoniak das Tricalciumphosphat, Thonerde und Eisenhydroxyd. Der Niederschlag wird geglüht und gewogen, worauf man ihn mit Salzsäure auflöst und in einem Theil der Lösung die Phosphorsäure mit Uran titrirt; im anderen Theil bestimmt man das Eisen mit Zinnchlorür nach Weil, berechnet das Eisen auf Oxyd, die Phosphorsäure auf Tricalciumphosphat und findet als Differenz die Thonerde. Enthielt die Lösung Schwefelsäure, so ist letztere im Voraus durch Chlorbarium zu entfernen.

---

1) Berl. Ber. **10**, 375.   2) Bull. soc. chim. **27**, 106.

Aluminiumsulfat. Zur Herstellung eines eisenfreien und von überschüssiger Säure freien Aluminiumsulfats behandelt Ducla[1]) die rohe Sulfatlösung mit einem Gemenge aus Kalkmilch und gefälltem kohlensaurem Calcium, wobei sofort schon in der Kälte sich Calciumsulfat, Thonerdehydrat und Eisenhydroxyd bildet, während Kohlensäure entweicht. Mit Natronlauge wird aus dem Gemenge die Thonerde ausgezogen und die Lösung durch Decantation vom Niederschlag getrennt und dann ein aus rohem Aluminiumsulfat und Calciumcarbonat entwickelter Kohlensäurestrom durchgeleitet, wobei Natriumcarbonat gebildet und Thonerdehydrat niedergeschlagen wird. Die Sodalösung wird hierauf durch Decantation vom Niederschlag getrennt und durch Aetzkalk in Natronlauge verwandelt, welche wieder von Neuem benutzt wird, während das resultirende Gemenge von Calciumcarbonat und Kalkmilch zur Fällung einer neuen Menge rohen Calciumsulfats dient.

Das einzige bei diesem Prozess verloren gehende wichtige Object ist die Schwefelsäure, welche sich als Calciumsulfat abscheidet; da aber zur Gewinnung von Ammoniumsulfat aus Ammoniumcarbonat ebensogut Calciumsulfat wie freie Schwefelsäure verwendet werden kann, so dürfte ein Verlust in dieser Weise vermieden werden können. — Das erhaltene Thonerdehydrat ist ganz frei von Eisen und kann durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure in die betreffenden reinen Thonerdesalze überführt werden; das Acetat wird sicher nach dieser Methode billiger hergestellt werden können, als mit Hülfe von Bleizucker.

Kalialaun. Alex. Naumann[2]) veröffentlichte Versuche, über die Zersetzung krystallisirten Kaliumalauns bei 100° in zugeschmolzenen Röhren. Es ergab sich, dass krystallisirter Kaliumalaun in einem verschlossenen Gefäss bei 100° nach dem Schmelzen sich allmählig dissociirt, indem er zunächst langsam Krystallwasser abgibt unter Ausscheidung der wahrscheinlich wasserfreien Verbindung in fester Form, und dass dann in dem flüssigen Theil unter Einwirkung des frei gewordenen Wassers sich auch eine basische Verbindung von Thonerde, Kali, Schwefelsäure und Wasser abscheidet. Auch bei 78° konnte im zugeschmolzenen Rohr eine theilweise Zersetzung des Alauns nach 7stündigem Erhitzen daran wahrgenommen werden, dass er beim nachherigen Schmelzen in siedendem Wasser keine klare Flüssigkeit lieferte.

Ultramarin. Die schon früher[3]) besprochene Arbeit Jul.

1) Compt. rend. **84**, 949.
2) Berl. Ber. **10**, 456.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 61.

Philipp's ist auch z. Th. auszugsweise an unten citirten Stellen [1]) zu finden.

Silber-Ultramarin. Karl Heumann [2]) hatte die Angabe Unger's, dass bei Einwirkung von Silbernitratlösung auf blaues Ultramarin eine grüne Ultramarinverbindung entstehe, welche an Stelle des Natriums Silber enthalte, geprüft, dabei aber gefunden, dass das grüne Product ein metallisches Silber enthaltendes Gemenge sei. Da bei der Reaction ausser Natrium auch etwas Thonerde, Kieselsäure und Schwefelsäure in Lösung gingen, so konnte Unger's nur auf Gewichtszunahme basirte Bestimmung des Austausches zwischen Silber und Natrium nicht präcis erscheinen.

Von Friedrich Mann ausgeführte analytische Versuche ergaben indess, dass der Austausch fast vollständig und wirklich nahezu in äquivalenter Weise erfolgt, wenn der Reaction genügende Zeit gelassen wird.

Heumann erkannte, dass das grüne oder grünliche Product ein Gemenge von unverändertem blauem Ultramarin, mit etwas metallischem Silber und zahlreichen gelben Körnern war und es gelang ihm, diese gelbe Substanz durch Abschlämmen, sowie durch Entfernen des metallischen Silbers mittelst Jodlösung und darauf folgender Behandlung mit Cyankalium für sich zu erhalten. Die Digestion des Ultramarinblaus (sog. kieselarme Sorte von Marienberg) mit concentrirter Silbernitratlösung geschah bei 120° in zugeschmolzenen Glasröhren. Das Product wurde mit siedendem Wasser gewaschen, durch sorgfältigstes Schlämmen gereinigt, bei 140° bis zu constantem Gewicht getrocknet und gewogen.

Die Analysen ergaben 47,8 bis 48,0 Proc. Ag, 9,0 bis 9,2 Proc. Al, 0,89 bis 1,17 Proc. Na, 4,68 Proc. S, wovon 0,67 als Sulfat bei der Zersetzung durch HCl auftrat und 10,46 Proc. Si.

Der gelbe Körper erscheint unter dem Mikroscop als ein gleichartiges Pulver, das aus intensiv citrongelben, glashellen Körnern besteht. Eine bestimmte Krystallform war nicht wahrzunehmen. Durch verdünnte Säuren wird die Substanz besonders beim Erwärmen leicht zersetzt; dabei scheidet sich gallertartige Kieselsäure aus, gemengt mit Schwefelsilber. Schwefelwasserstoffentwicklung ist durchaus nicht wahrzunehmen, wohl aber schwacher Geruch nach schwefliger Säure. Natronlauge schwärzt die Substanz, während Kieselsäure, Thonerde und etwas Silberoxyd in Lösung gehen und ein Gemenge von Schwefelsilber mit Silberoxyd zurückbleibt. Der Körper charakterisirt sich somit als ein gelbes Silber-

---

1) Monit. scient. [3], **7**, 906. Dingl. pol. J. **224**, 635.

2) Berl. Ber. **10**, 991.

Ultramarin; doch ist er noch nicht als vollkommen chemisch rein anzusehen. Das von Unger s. Z. erhaltene grüne Product war somit ein Gemenge von blauem Natriumultramarin mit etwas metallischem Silber und dem beschriebenen gelben Silber-Ultramarin.

Auch grünes Ultramarin liefert, wenn gleich schwieriger wie blaues, beim Kochen mit Silbernitrat gelbe durchsichtige Körnchen.

In einer weiteren Mittheilung gibt Heumann[1]) an, dass das gelbe Silber-Ultramarin beim Schmelzen mit den Chloriden, Bromiden oder Jodiden der Alkalimetalle, sowie beim Kochen mit deren Lösungen (also auf trocknem und auf nassem Weg) das Silber durch Kalium, Natrium, Lithium etc. austausche, wobei blaue oder grüne Ultramarine gebildet werden. Chlorlithiumlösung wirkt sogar schon in der Kälte auf solche Weise. Die eingehende Untersuchung dieser Reactionsproducte behält sich H. vor.

Ultramarin und Metallsalze. Jul. Philipp[2]) hat die Einwirkung einiger Metallsalzlösungen auf Ultramarinblau studirt und gibt an, dass bei Anwendung von Zinkvitriol etwa nur die Hälfte des Natriums durch Zink ersetzt würde und sich dabei die Farbe des Ultramarins kaum verändere. Das Product hält bedeutende Mengen Wasser zurück und gibt an Kali sehr viel Zinkhydroxyd, ziemlich viel Kieselsäure und etwas Thonerde ab. Bei Anwendung von Kupfervitriol wird mehr Natrium ausgezogen wie bei Zink, doch scheint nicht die ganze Menge des Natriums durch Kupfer ersetzt zu werden.

Die Einwirkung des Zinkvitriols ging nur bis zu einer bestimmten, bei verschiedenen Versuchen nur wenig differirenden Grenze, doch wurde bei weiterer Digestion stets noch eine kleine Menge (circa 1—1,5 Proc.) Natrium mehr ausgezogen und die Farbe dabei immer heller. Diese Beobachtungen rechtfertigten indess den Schluss, dass bei der Einwirkung der Zinksulfatlösung auf Ultramarin wesentlich nur die dem Ultramarin beigemengten Silicate (der Hauptsache nach wohl Natriumsilicat) zersetzt werden, während das Ultramarin als solches dem Angriff widerstehe. Das zinkhaltige Ultramarin ist dem Angriff mancher Reagentien viel zugänglicher, so wirkt Silbernitrat schon in der Kälte unter Schwarzfärbung ein, Kalilauge zieht beim Kochen Schwefel und Aluminium aus, wobei die Farbe heller wird. Im Hinblick auf Heumann's Mittheilung über das Silber-Ultramarin nimmt Vf. an, dass das Rohproduct aus Silbernitrat und Ultramarin als ein Gemenge von Silber-Ultramarin und Silbersilicat anzusehen sei, da durch Silbernitrat im Gegensatz zur partiellen Wirkung des Zinkvitriols sowohl das Natrium des eigentlichen

1) Berl. Ber. **10,** 1345.

2) Berl. Ber. **10,** 1227.

Ultramarins als das des beigemengten Natriumsilicats durch Silber ersetzt werde. Vf. analysirte das durch mehrstündiges Kochen von Ultramarin mit Silbernitratlösung erhaltene, schmutzig gelbgrüne Rohproduct und erhielt Zahlen, welche von den Analysen Heumann's insofern differiren, als der Silbergehalt niedriger, der Aluminiumgehalt dafür etwas höher gefunden wurde. Es knüpfte sich hieran eine kurze Discussion zwischen Ph.[1]) und H.[2]).

Ultramarin mittelst CS^2-Dampf hergestellt. J. F. Plique[3]) bediente sich zur Darstellung des Ultramarinblaus des von St. Claire-Deville beschriebenen Natrium-Silicoaluminats, welches 44,6 SiO^2, 26,4 Al^2O^3, 16,3 Na^2O und 12,7 H^2O enthält. Wurde diese Substanz, deren Zusammensetzung der zur Ultramarinfabrikation üblichen Mischung nahe kommt, mit 25 Proc. Schwefel und 2 Proc. Colophonium 30 Stunden lang geglüht, so entstand ein gutes Ultramarinblau. Ferner wurde ein obigem Silicoaluminat ähnliches Gemenge 90 Stunden lang auf 750° in Schwefelkohlendampf erhitzt und ein schwefelhaltiges blassgelbes Product erhalten, welches an feuchter Luft unter Sauerstoffaufnahme bläulich wurde und Schwefelwasserstoff abgab. Wurde diese Masse nun 10 Stunden lang in Schwefligsäuregas etwa auf 750° erhitzt, bis das Gewicht constant blieb, so wurde unter Austritt von vielem Schwefel ein ziemlich dunkles, rein blaues Ultramarin erhalten. Durch kochendes Wasser konnte dem Product eine grosse Menge Natriumsulfat enzogen werden. (Die Schlüsse, welche Vf. aus diesen Ergebnissen zieht, sind weder neu, noch lassen sie sich auf jene Versuche basiren.) Aus der weiteren Beobachtung, dass bei Ausführung der beschriebenen Reactionen bei zu hoher Temperatur (1000°) eine zusammengesinterte schwarze Masse erhalten wird, welche mit Wasser unter Schwefelwasserstoffentwicklung sich in Ultramarinblau umwandelt, wird gefolgert, dass das Product das zersetzbare Schwefelaluminium Fremy's enthalte und im Ultramarin daher ein Oxysulfid des Aluminiums zu vermuthen sei. — Statt des Schwefelkohlenstoffdampfs wurde auch einmal Schwefelwasserstoff angewandt; bei der Ersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Selenwasserstoff und der schwefligen Säure durch selenige Säure erhielt Vf. ein rothes Product; Tellurverbindungen gaben eine gelbe Masse. Die Untersuchung dieser neuen Körper wird vorbehalten.

E. Guimet[4]) unterscheidet bei der Ultramarinbildung sechs Stadien. Zunächt entstehe eine braune Masse, welche übergeht in ein grünes, hierauf in ein blaues, dann in ein rothes und zuletzt

1) Berl. Ber. **10,** 1523, 2031.
2) Berl. Ber. **10,** 1888.
3) Monit. scient. [3], **7,** 1307. Compt. rend. **85,** 749. Bull. soc. chim. **28,** 518.
4) Compt. rend. **85,** 1072.

in ein weisses Product. Diese Farben sind das Resultat fortschreitender Oxydation. Durch Reductionsmittel wie Kohle, Wasserstoff und Ammoniak oder dessen Salze wird das weisse Ultramarin in der Glühhitze zunächst roth, dann violett, hierauf blau, grün und schliesslich braun. Der Schwefel verursache die Farbe, weil diese sich ändert, wenn man nach Morel den Schwefel durch Selen oder Tellur ersetzt. Analysen, sowie nähere Aufschlüsse über die Natur der verschiedenen Ultramarine sind nicht gegeben.

Zur künstlichen Darstellung des Korunds, Rubin's und Saphir's in grösserem Massstabe benutzten E. Fremy und Feil[1]) gleiche Gewichte von Thonerde und Mennig, welche in einem Thontiegel lange Zeit bis zu 20 Tagen heftig geglüht wurden. Nach dem Erkalten fanden sich zwei Schichten vor, deren eine glasiges Bleisilicat darstellte, während die andere krystallinisch war und oft Höhlungen zeigte, welche mit schönen Thonerdekrystallen erfüllt waren. Die Kieselsäure des Tiegels hatte dabei die Thonerde aus dem Bleialuminat abgeschieden, wesshalb es auch nöthig erscheint, den Tiegel in einen zweiten einzustellen, da er leicht durchlöchert wird. Um rubinrothe Krystalle zu erhalten, fügt man obigem Gemenge noch 2 bis 3 Proc. Kaliumbichromat zu; die saphirartige Blaufärbung wurde durch Zusatz von etwas Kobaltoxyd und einer Spur Kaliumbichromat erzeugt. Die erhaltenen Krystalle sind meist mit Bleisilicat überzogen, welches durch schmelzendes Bleioxyd oder Pottasche oder durch HFl entfernt werden kann. Mitunter sind die Krystalle aber ebenso rein und schön, wie die natürlichen; Zusammensetzung, Härte, Diamantglanz und Krystallform sind mit diesen identisch. Die künstlichen Rubinen ritzen z. B. Quarz und Topas, verlieren wie der natürliche Rubin beim Erhitzen ihre Farbe, die beim Erkalten wieder auftritt, und sind oft härter wie die natürlichen Rubine. Die Vff. legten der Pariser Akademie mehrere Kilogramm schwere Rubinmassen vor, aus welchen ohne Zweifel zum Schleifen geeignete Stücke ausgelesen werden könnten.

Ferner beschrieben die Vff. die Darstellung verschiedener Mineralien mit Hülfe von Fluoriden. Wird z. B. Kieselsäure mit dem gleichen Gewicht Fluoraluminium mehrere Stunden auf Rothgluth erhitzt, so entwickelt sich Siliciumfluorid und man erhält Krystalle eines Aluminiumsilicates, welches Dysten zu sein scheint. Bei Anwendung von Borsäure an Stelle der Kieselsäure wird ein analoges Borat in Krystallen erhalten.

Bei lang andauerndem und intensivem Erhitzen gleicher Gewichte Thonerde und Fluorbarium mit etwas Kaliumbichromat sublimiren

1) Compt. rend. **85**, 1029.

farblose Krystalle eines Barium-Aluminiumsilicats, während gleichzeitig prächtige Rubine gebildet werden. Diese Reactionen beruhen auf dem Auftreten flüchtiger Fluoride. — Schliesslich erklären die Verfasser, dass sie nur wissenschaftliche Zwecke verfolgen und sehr erfreut wären, wenn die Industrie aus ihren Beobachtungen Nutzen ziehen würde.

Die künstliche Darstellung des Orthoklas bewirkte P. Hautefeuille[1]) durch Erhitzen eines Gemenges aus Wolframsäure und eines sehr alkalischen Kaliumsilicoaluminats auf 900 bis 1000 °. Es entsteht wolframsaures Kalium, welches schmilzt und das übrigbleibende, die Zusammensetzung des Orthoklases besitzende Silicat krystallisirt in das Wolframat hinein. Letzteres lässt sich mit kochendem Wasser ausziehen und hinterlässt die Krystalle des künstlichen Minerals, welche den natürlichen in Form, Spaltbarkeit etc. gleichen.

Albit erhält P. Hautefeuille[2]) durch Erhitzen eines Gemenges aus Wolframsäure und einem sehr alkalischen Natriumsilicoaluminat auf Rothgluth. Die erhaltenen Albitkrystalle sind mikroskopisch, wachsen aber merklich, wenn man sie lange in dem geschmolzenen Natriumwolframat lässt. Die erhaltenen künstlichen Albitkrystalle sind in Bezug auf äusseres Ansehen, Krystallform, Dichte etc. mit den natürlichen identisch.

Das Absorptionsspectrum des Granats und Rubins wurde von Hermann W. Vogel[3]) beschrieben. Das Spectrum des Granats besteht aus zwei kräftigen Absorptionsstreifen (den einen im Grün, den anderen im Gelb) und einem dazwischen liegenden schwächeren Streifen. Echter Rubin zeigt einen verwaschenen Streifen zwischen E und D.

Gallium. Lecoq de Boisbaudran[4]) fasste seine seitherigen Beobachtungen über das Vorkommen, die Abscheidung und die Eigenschaften des Galliums und einiger seiner Verbindungen in eine grössere Abhandlung zusammen, deren wichtigste Resultate bereits früher mitgetheilt wurden[5]). Beigefügt ist eine Zusammenstellung der Galliummineralien, von welchen das reichste eine schwarze Blende von Bensberg (Rhein) ist, dann folgt eine gelbe durchsichtige Blende von Asturien und schliesslich die braune Blende von Pierrefitte (vallée d'Argelès). Ziemlich arm an Gallium ist Zink aus den Hütten von Vieille-Montagne und Cadmies von Corphalie. Sehr arm ist Zinkstaub, welcher in der Fabrik von Javel (Paris) angewandt wird (woher er stammt ist nicht angegeben), ferner die bräunlichgelbe, undurch-

1) Compt. rend. **85**, 952.
2) Compt. rend. **84**, 1301.
3) Berl. Ber. **10**, 373.
4) Ann. chim. phys. [5], **10**, 100.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 51 u. 1876, 62.

sichtige Blende von Mandesse (Gard), braune Blende aus Schweden (nähere Angabe feht), dunkelbraune Blende von Schwarzenberg (Sachsen) und Stangenblende von Nouvelle-Montagne. Einige andere Mineralien ergaben keine Spuren von Gallium.

M. M. Pattison Muir[1]) stellte in einer Tafel die Eigenschaften des Galliums und seiner Verbindungen mit denen des Aluminiums, Indiums und des hypothetischen Ekaaluminiums von Mendellejeff zusammen, um die Uebereinstimmung des Galliums mit Ekaaluminium leichter der Beurtheilung unterziehen zu können.

Erbium. Terbium. Samarskit aus N.-Amerika wurde von Marc Delafontaine[2]) analysirt. Die Existenz der früher von Mosander beschriebenen gelben Erbinerde, welche Bunsen und Cleve geleugnet hatten, fand Vf. im Samarskit von Mitchell County in reichlicherem Masse vor, als die von Bunsen erwähnte röthliche Erbinerde. Vf. begegnete dieser gelben Erde bei vielen Untersuchungen und sie zeigte immer dieselben Eigenschaften und ein zwischen 95 und 100 variirendes Atomgewicht. Er hatte dem Metall dieser gelben Erde früher den Namen Mosandrium gegeben, Marignac hielt es aber für besser, wenn ein neuer Name vermieden und die gelbe Erde Terbinerde (Erbinerde Mosander's) und die rothe Erde Erbinerde (Terbinerde Mosander's) genannt werde, mit welchem Vorschlag sich auch Vf. einverstanden erklärt.

Hermannolith ist nach Delafontaine[3]) nicht specifisch verschieden vom Niobit.

Ceritmetalle. Specif. Wärme. Die Arbeit W. F. Hillebrand's[4]) über die specifische Wärme des Cer's, Lanthan's und Didyms ist bereits früher besprochen worden[5]).

Die Valenz seltener Erdmetalle hatte L. F. Nilson[6]) mit Hülfe der Selenite und der Chloroplatinate festzustellen gesucht. Die betreffenden Arbeiten sind bereits erwähnt worden[7]).

Turnerit. Trechmann hatte in die Angaben F. Pisani's bezüglich der Zusammensetzung des Turnerit's Zweifel gesetzt, Pisani[8]) konnte indess nach Wiederholung seiner Versuche seine früheren Angaben, wonach Turnerit nichts Anderes als ein Monazit ist, nur bestätigen und glaubt, Trechmann habe mit zu kleinen Mengen gearbeitet, wodurch seine Versuche allen Werth verlören. Die neue Analyse P.'s ergab 28,4 Proc. Phosphorsäure und 68,0 Proc. Oxyde des Cers und Lanthans.

Homilit. Des Cloizeaux und Damour[9]) discutirten die

1) Phil. Mag. [5], **3**, 281.
2) Arch. sc. ph. nat. **59**, 176.
3) ibid. 184.
4) Philos. Mag. [5], **3**, 109.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 64.
6) Bull. soc. chim. **27**, 206.
7) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 53 u. 1876, 94.
8) Compt. rend. **84**, 462. Groth. Zeitschr. **1**, 405.
9) Ann. chim. phys. [5], **12**, 405.

Krystallform und die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Homilit und stellten den Winkelmessungen an Letzterem diejenigen am Gadolinit und Datholit gegenüber und verglichen die Analysen eines Minerals aus Stocköe mit dem Homilit von Paijkull und dem Erdmannit Blomstrand's.

Schwermetalle.

Zink. Vorkommen desselben. Ebenso wie Kupfer ist auch Zink im Thier- und Planzenreich ganz ausserordentlich verbreitet. G. Lechartier und F. Bellamy[1]) fanden Zink (durch Einäschern, Ausziehen mit Salpetersäure, Ausfällen des Eisens mit Ammoniak und Einleiten von H^2S in das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat) in der Leber des Menschen und des Kalbes, im Fleisch des Ochsen, in den Hühnereiern, im Getreide, im Mais, in den Bohnen etc. Die Entdeckung geringer Mengen von Zink im Magen oder in der Leber eines Menschen ist daher kein Beweis für eine stattgehabte Vergiftung.

Zur Erkennung des Zinks vor dem Löthrohr in Mineralien, die wenig Zink enthalten, oder wegen sonstiger Ursachen die Reactionen auf dasselbe sehwer herstellen lassen, wird eine Mischung von Chlornatrium und kohlensaurem Natrium empfohlen. (A. R. Leeds[2]).)

Bestimmung von Zink und Blei durch Electrolyse. (G. Parodi und A. Mascazzini[3]).)

Die Darstellung des Kieselfluorzinks durch Auflösen von Zink in Kieselfluorwasserstoffsäure beschrieb Fr. Stolba[4]) sehr speciell. Das spec. Gew. der hexagonalen Krystalle bei 17,5° wurde zu 2,121—2,1448 gefunden. (Topsoe: 2,104.) Weiter führte Vf. noch einige Löslichkeitsbestimmungen an und bemerkt, dass das Salz $6^1/_2$ Mol. H^2O enthalte und dass es durch Normalnatronlauge nach der Gleichung $ZnFl^2 \cdot SiFl^4 + 6NaHO = Zn(OH)^2 + 6NaFl + Si(OH)^4$ zersetzt und in dieser Weise mit einiger Vorsicht titrirt werden könne.

Chalkophanit ist nach Moore[5]) ein über dem Galmei bei Ogdensburg N. J. vorkommendes neues Mineral, welches blaue bis eisenschwarze, rhombische Krystalle darstellt, und Zink- und Manganoxyde und Wasser enthält.

Indium. Vorkommen in amerikanischen Blenden. Das Element wurde von H. B. Cornwall[6]) mittelst des Spectros-

1) Compt. rend. **84**, 687.
2) Americ. Ch. **7**, 325.
3) Gazz. chim. it. **7**, 222. vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 65.
4) C. Bl. 1877, 610 aus Böhm. Ges. d. W. 1877.
5) C. Bl. 1877, 8.
6) Americ. Ch. **7**, 339.

kopes in Blenden aus Nord-Carolina, Pennsylvanien und Colorado aufgefunden.

Cadmium. Das Cadmiumsulfid bietet nach A. Ditte[1]) ein analoges Verhalten zu Schwefelalkalien wie dies von Riban für das Schwefelplatin hervorgehoben wurde. Obwohl das Calmiumsulfid in der Regel zu den in Schwefelalkalien unlöslichen Sulfiden gezählt wird, so kann es doch vorkommen, dass eine Cadmium haltige Flüssigkeit durch Schwefelammonium nicht gefällt wird. In der That ist Schwefelcadmium, sowohl zuvor gefälltes, wie im Entstehungszustand begriffenes, in Schwefelammonium löslich, am meisten bei 60°, und eine solche Lösung scheidet beim Abkühlen einen Theil des Cadmiumsulfid in Form kleiner durchscheinender Kryställchen ab. Die gesättigte Lösung enthält etwa 2 Gr. CdS im Liter; die Löslichkeit ist folglich etwas grösser wie die des Schwefelkupfers. Da Natrium- und Kaliumsulfid das Schwefelcadmium auch bei 60° nicht merklich lösen, so dürfte bei der Analyse im Falle Cadmium zugegen ist, das Schwefelammonium durch Natriumsulfid zu ersetzen sein, wie diess bei Anwesenheit von Kupfersulfid bereits Gebrauch ist.

Kupfer. Atomgewicht. W. Hampe[2]) berichtigte einen Rechenfehler in der von ihm früher[3]) ausgeführten Atomgewichtsbestimmung des Kupfers; das richtige Resultat ist nun 63,172.

Verbreitung des Kupfers in der Natur. S. Cloëz[4]) fand Kupfer in der Asche von Ziegenblut und bezeichnete jenes Metall als einen im Blut pflanzenfressender Thiere normal vorkommenden Bestandtheil. (Diese Ansicht ist indess schon vielfach von anderen Beobachtern ausgesprochen worden. Ref.)

Gewinnung aus Malachit. Aus Malachit kann das Kupfer nach Anton Hauch[5]) durch Eisenchlorürlösung und Salzsäure (statt reiner Salzsäure) extrahirt werden. Kohlensaures Kupfer wird durch Eisenchlorür nämlich in solcher Weise zersetzt, dass Kupferchlorür, Eisenchlorid und Eisenoxyd entsteht; ersteres löst sich in der Salzsäure und alles Kupfer kann hierauf durch Eisen niedergeschlagen werden. Dasselbe Resultat erreicht man, obwohl etwas schwieriger, auch mit Kochsalzlösung.

Nachweis von Kupfer in geringen Mengen. Das mit einem Zinkplatinelement am Platin abgeschiedene Kupfer wird durch Bromdampf tief violett gefärbt (L. Cresti[6])).

Die Einwirkung des Seewassers auf Kupfer und Blei

1) Compt. rend. **85**, 402.
2) Z. anal. Ch. **16**, 458.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 80.
4) Bull. soc. chim. **27**, 196.
5) Dingl. pol. J. **224**, 230; Oestr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1876, 489.
6) Gazz. chim. it. **7**, 220.

wurde von William H. Watson[1]) studirt. Aus den Versuchen geht hervor, dass Blei vom Seewasser nur wenig angegriffen wird; ja einmal ergab sich selbst nach mehrtägigem Verweilen von Bleifolie in Seewasser gar keine bemerkbare Einwirkung. Kupfer erzeugte einen grünen Niederschlag und eine viel grössere Menge des Metalls als bei Blei ging in Lösung.

Nach einigen Versuchen von F. W. Shaw und F. Carnelly[2]) wird mit einem dünnen Häutchen von Schwefelkupfer überzogenes Kupfer stärker durch destillirtes Wasser angegriffen als metallisches Kupfer, während die Einwirkung von Salzlösungen, selbst bei Zutritt der Luft, stärker auf Kupfer, als auf die Schwefelverbindung ist.

Für die Bereitung des Kupfer-Zink-Paares geben J. H. Gladstone und A. Tribe[3]) genaue Vorschriften. Das wirksamste Product erhält man durch Uebergiessen von 500 Quadrat-Centimeter sehr dünner Zinkbleche mit einer Lösung, welche zwei Procent wasserfreies schwefelsaures Kupfer enthält, Abgiessen der entfärbten Flüssigkeit, fünfmaligem Wiederholen des Behandelns, und Waschen des Productes mit destillirtem Wasser. Soll das Kupfer-Zink-Paar trocken gebraucht werden, so wäscht man mit Alkohol, Aether und trocknet im Wasserstoffstrom.

Zur Bestimmung des Kupferoxyduls im Garkupfer hatte Karsten vorgeschlagen, das Kupfer mit Silbernitrat zu behandeln, wobei das Oxydul unverändert bleibe und neben dem ausgeschiedenen Silber bestimmt werden könne. Hiergegen gab Rammelsberg schon früher an, dass Kupferoxydul auf Silberlösung im Gegentheil kräftig einwirke, doch hat neuerdings Hampe jenen Vorschlag wieder aufgegriffen, C. Rammelsberg[4]) fand bei einem Versuche, die Angabe Rose's bestätigend, dass bei Einwirkung von Kupferoxydul auf Silbernitrat neben Silber auch ein basisches Kupfernitrat niederfällt und dass letzterem die Formel $Cu^{10}N^6O^{25}$ zukommt. Indessen ist es nicht unwahrscheinlich, dass je nach Umständen sich verschieden basische Kupfernitrate bilden können, und daher dürfte die auf die Menge des im Niederschlag enthaltenen Kupfers sich stützende Kupferoxydulbestimmung keinenfalls genau sein.

Kupfersulfat und Natriumhyposulfit. Beim Vermischen einer Kupfersulfatlösung mit Natriumhyposulfit in der Kälte scheidet sich nach Siewert das gelbe Salz $Na^2S^2O^3 \cdot Cu^2S^2O^3 \cdot CuS + 4H^2O$ bei längerem Stehen ab. Fr. Kessel[5]) hat den Versuch

1) Ch. News **35,** 192.
2) Ch. Soc. J. Juni 1877.
3) Ch. Soc. J. Mai 1877.
4) Berl. Ber. **10,** 1780.
5) Berl. Ber. **10,** 1677. Die zahlreichen und höchst sinnstörenden Druckfehler dieser Abhandlung sind Berl. Ber. **10,** 2000 corrigirt.

bei verschiedenen Temperaturen wiederholt, und die Zusammensetzung des Products der Siewert'schen Formel ziemlich nahestehend gefunden; bei —10° dargestellt gab das heller gelbe Product jedoch stark abweichende Zahlen. Das so erhaltene blassgelbe Salz ward durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure bei —10° in ein weisses Pulver verwandelt, das nach dem Waschen mit kaltem Alkohol und dann mit Aether unter der Luftpumpe getrocknet werden konnte. Es zersetzt sich mit Wasser oder feuchter Luft und dabei geht die Farbe durch Blau unter Abscheidung von Schwefelkupfer und SO^2, in Braun über. In sehr verdünnter, kalter Essigsäure ist der Körper löslich, und diese Lösung scheidet auf Zusatz von Alkali Cu^2O als rothen Niederschlag aus. Das weisse Salz enthielt Kochsalz beigemischt, es scheint Na, S und Cu im Verhältniss 1 : 1 : 3 zu enthalten. Das weisse Salz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser ebenso wie das gelbe unter Abscheidung von CuS ohne freien Schwefel. Da beim Fällen einer Kupferlösung durch Natriumhyposulfit zum Zweck der analytischen Kupferbestimmung überschüssiges Natriumsalz zugefügt wird, so ist dieser Ueberschuss die Ursache der Schwefelausscheidung; das niederfallende Schwefelkupfer ist aber nicht wie man meist anzunehmen scheint Cu^2S, sondern CuS.

Phosphorkupfer. Die bekannte Reductionswirkung des Phosphors in Metalllösungen benutzte Sidot[1]) zur Reduction des Kupfers aus Sulfatlösungen und erhielt nach einigen Monaten durch Einlegen von Phosphorstangen und Erneuern des zersetzten Kupfersalzes (wie schon lange bekannt war — Ref.) Röhren von Kupfer, welche aussen oft mit octaedrischen Kupferkrystallen bedeckt waren. So lange sich Kupfersulfat in Lösung befindet, ist keine Gasentwicklung zu beobachten, wohl aber wenn alles Kupfer ausgefällt ist. Das Gas erwies sich als fast reiner Wasserstoff, welcher nur höchst geringe Menge von Phosphorwasserstoff enthielt (welches durch Silbernitrat absorbirt wurde). Die Flüssigkeit enthält Phosphorsäure und etwas phosphorige Säure. Ausser metallischem Kupfer tritt vorzüglich Phosphorkupfer auf, welches durch Ausschmelzen des Phosphors und Extrahiren desselben mit Schwefelkohlenstoff möglichst gereinigt und dann in der Wärme getrocknet wurde. Es besitzt eine schwarze Farbe, verändert sich nicht in Luft und Wasser und seine Dichte ist 6,350. In der Glühhitze schmilzt es unter 10 Proc. Gewichtsverlust zu einem grauweissen Metallregulus, welcher pulverisirbar ist; bei sehr hoher Temperatur entweicht Phosphor und es hinterbleibt eine weisse, stahlharte Metallmasse.

Das schwarze pulverförmige Phosphorkupfer entzündet sich in

---

1) Compt. rend. **84**, 1454.

Chlorgas von selbst und entwickelt mit Cyankalium und Wasser selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff (was indess schon vor Jahren von R. Böttger beobachtet wurde. Ref.) Schmilzt man ein inniges Gemenge des schwarzen Phosphorkupfers mit Salpeter in einem Tiegel, so tritt lebhafte Verbrennung ein und es bildet sich ein neues, in Wasser leicht lösliches Kupfersalz, welches, (da es alkalisch ist) nach dem Ansäuern mit Ferrocyankalium einen schön rothen Niederschlag von Doppelcyanür des Eisens und Kupfers liefert, der von dem gewöhnlichen verschieden ist und als Farbe für Oelmalerei Verwendung finden könnte.

Um grössere Mengen des Phosphürs zu erhalten reducirt man die concentrirte Kupfersulfatlösung in der Siedhitze durch den Phosphor (wie dies auch von R. Böttger bereits vorgeschlagen wurde. Ref.). Das Phosphür kann durch längeres Erhitzen auf reine Schmelztemperatur oder durch Erhitzen in Phosphordampf in metallglänzenden Kryställchen, die hexagonale Basis zeigen, erhalten werden.

Kennt man den Phosphorgehalt des geschmolzenen Phosphür's, so kann man durch Zusammenschmelzen des Letzteren mit anderen Metallen Producte von bestimmtem Phosphorgehalt erzielen.

Auf den Rath Dumas' hat Verf. ein krystallisirtes Kupferphosphür auch auf anderem Wege durch Erhitzen eines innigen Gemenges von sauerem Calciumphosphat mit Kupferoxyd und Kohle fast bis zum Schmelzen erhalten; dabei bildete sich ein kaum geschmolzener Regulus, dessen Oberfläche mit deutlichen Krystallen bedeckt war. Da keine Kohle im Ueberschuss angewandt wurde, so fand sich über dem Regulus auch Calciumpyrophosphat vor, welches krystallisirt erschien. (Weder von diesem noch von den auf andere Weise erhaltenen Phosphüren sind Analysen angegeben. Ref.)

Zur Trennung von Kupfer, Cadmium und Wismuth im Gange der qualitativen Analyse empfiehlt Malvern W. Iles[1]) statt überschüssiges Ammoniak überschüssiges Ferridcyankalium anzuwenden und die gebildeten Ferridcyanide mit KCy zu behandeln, wobei nur Wismuth ungelöst bleibt. Einen Theil des Filtrats prüft man mit NH^3 und $(NH^4)^2S$ unter gelindem Erwärmen auf Cadmium, den anderen Theil säuert man mit HCl an, wobei sich Ferrocyankupfer abscheidet, im Falle Kupfer vorhanden war.

Die künstliche Nachbildung verschiedener Kupfererze besprach Charles A. Burghardt[2]) und stellte zunächst die von Anderen angewandten Methoden zur Darstellung krystallisirten Kupferoxyduls zusammen und berichtet dann über eigene Versuche. Bei

---

1) Arch. Pharm. [3], **11**, 475. aus Americ. Chemist. 1876, 407.

2) Ch. News. **36**, 281.

vierzehntägigem Erhitzen von Pyrit mit concentrirter Kupferchloridlösung im zugeschmolzenen Glasrohr auf 135—210° wurde die Bildung von violett-rothem, krystallinischem Kupferoxydulpulver und von Kupferchlorür beobachtet. Letzteres gab beim Erhitzen mit Wasser auf 160—180° während 7 Tagen einen rothen Absatz an der Glaswand und einzelne grüne Partikeln, deren Aussehen an Atacamit erinnerte. Nach längerem Erhitzen entstand ein schwarzes Pulver, welches, da es frei von Chlor war, Vf. für Kupferoxyd erklärt, während die Flüssigkeit Kupferchlorid und freie Salzsäure enthielt. (Wie vertragen sich CuO und freie HCl nebeneinander? Ref.) — Durch Erhitzen von CuO mit Kochsalzlösung 18 Tage lang auf 150—180° wurden prismatische, dem Chalkotrichit gleichende Kupferoxydulkrystalle erhalten.

Kupferoxydul und kohlensäurehaltiges Wasser zeigten bei lang dauerndem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr keine Einwirkung, aber bei längerem Stehen der geöffneten Röhre bildete sich eine Malachitkruste unter dem Einfluss des Sauerstoffs der Luft. Metallisches Kupfer und destillirtes Wasser gaben beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr Kupferoxyd; bei Anwendung von kohlensäurehaltigem Wasser war zuvor die Bildung von Malachit zu beobachten, welcher später weiter zersetzt wurde.

Lavoësium nannte Prat [1]) zu Ehren Lavoisier's ein von ihm in verschiedenen Mineralien, besonders in Pyriten entdecktes neues Metall. Dasselbe ist silberweiss, hämmerbar und schmelzbar und bildet farblose krystallisirbare Salze, welche mit Kali einen weissen, in überschüssigem Kali unlöslichen Niederschlag erzeugen; Ammoniak bewirkt einen sich in überschüssigem NH^3 leicht lösend Niederschlag; Ferrocyankalium gibt einen charakteristischen Niederschlag von der Farbe der Blumenblätter einer bengalischen Rose; Schwefelwasserstoff bewirkt zunächst Braunfärbung, während der später sich abscheidende Niederschlag eine rothbraune Farbe zeigt; Gerbsäure gibt eine dunkel gelbgrüne Fällung. Im Spectroscop zeigt das Metall zwei charakteristische Linien im Indigo, zwei ebensolche im Grün und noch einige weniger charakteristische Linien im Blau, Violett und Grün; im Ganzen 23 Linien. Da die Leitlinien mit denjenigen des Kupfers zusammenfallen (!) so beweist dieses, dass das neue Metall kupferhaltig ist, indessen unterscheiden die erwähnten Reactionen und die silberweisse Farbe es von jedem bekannten Metall. Nähere Angaben fehlen.

Quecksilber. Das specifische Gewicht des festen

1) Ch. News **35**, 137 aus Le Monde Pharmaceutique.

Quecksilbers an seinem Schmelzpunkt fand J. W. Mallet[1]) zu 14,1932 bezogen auf Wasser von $+4^0$.

Löslichkeit (?) in Wasser. Durch den bedeutenden Quecksilberverlust, welcher bei der Extraction der Silbererze nicht zu vermeiden ist, aufmerksam gemacht, constatirte R. Segura[2]), dass ganz reines, durch Mischen mit Calciumcarbonat zertheiltes Quecksilber bei längerem Kochen mit destillirtem Wasser in geringer Menge von diesem aufgenommen wird. Die filtrirte Flüssigkeit gab nach dem Eindampfen mit Schwefelammonium deutliche Reaction auf Quecksilber, welches entweder im Wasser gelöst oder in äusserster Vertheilung suspendirt gewesen sein muss.

Kupferamalgam[3]). Ein an Glas adhärirendes Kupferamalgam soll man (Autor ist nicht angegeben) auf folgende Weise erhalten. 20 bis 30 Theile Kupferpulver, welches aus Oxyd durch Reduction mittelst Wasserstoff oder aus Sulfat durch Fällung mit Zink erhalten wurde, ist mit Schwefelsäure (von welcher Concentration?) zu einem Brei anzurühren, dann fügt man 79 Thle. Quecksilber zu und mischt innig. Hierauf wird das Metallgemenge mit kochendem Wasser ausgewaschen und dann in die Kälte gestellt. Nach 10 bis 12 Stunden ist das Amalgam so hart geworden, dass es polirt werden kann und schönen Goldglanz zeigt; beim Erhitzen wird es plastisch.

Quecksilberjodür und die optischen Eigenschaften des Quecksilberjodür's, Hg^2J^2, wurden von Des Cloizeaux[4]) bestimmt. Die anfangs hellgelben, später bräunlich werdenden Krystalle gehören zum quadratischen System. Berthelot fügt jener Mittheilung einige Bemerkungen über Isomorphismus bei.

Krystallisirter Zinnober. Eine Lösung von Schwefelquecksilber (rothes oder schwarzes) in Natriummonosulfid und Natronlauge liess Mehu[5]) einige Monate an der Luft stehen und erhielt dabei ausser grossen Krystallen von Natriumcarbonat auch kleine Kryställchen von HgS, welche wie die natürlichen Zinnoberkrystalle hexagonal sind.

Quecksilbercyanid und Chloride der Ceritmetalle. J. E. Ahlen[6]) erhielt durch Zusammenkrystallisiren von Quecksilbercyanid mit den Chloriden von Ce^2, La^2, Di^2, Y^2 und Er^2 Doppelverbindungen nach der Formel $R^2Cl^6 \cdot 6Hg(CN)^2 + 16H^2O$. Die Salze sind alle sehr leicht löslich, krystallisiren nur aus einer überschüssiges Chlorid enthaltenden Lösung und verlieren bei 100^0 ihr Krystallwasser.

1) R. Soc. Proc. **26**, 71.
2) Ch. News. **36**, 158.
3) Monit. scient. [3], 7, 312.
4) Compt. rend. **84**, 1480 und 1420.
5) Arch. Pharm. [3], **11**, 465 aus Journ. de Pharm. et de Chim. [4], **23**, 423.
6) Bull. soc. chim. **27**, 365 aus Ofversigt af Sv. Vetensk. Akad. Foerhandlingar 1876, Nro. 8.

Die Didym- und die Erbiumverbindung ist röthlich, die übrigen Salze sind ungefärbt.

Silber. Die Oxydation des Silbers und Platins bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff besprach William Skey[1]). Während reines Silber sich leicht mit Quecksilber amalgamirt, verhindert bekanntlich eine Spur eines fremdartigen Ueberzugs die Amalgamirung und auch ganz reines Silber, welches einige Stunden in destillirtes Wasser getaucht war, besitzt eine so veränderte Oberfläche, dass es sich nicht sofort amalgamirt; Regen- oder Quellwasser bringt diese Wirkung nicht hervor, ist aber im Stande das veränderte Silber zu reinigen. Das durch Verweilen in destillirtem Wasser äusserlich veränderte Silber ertheilt einer reinen Kochsalzlösung bald alkalische Reaction, woraus auf eine stattgefundene Oxydation des Silbers zu schliessen ist.

Platin verhält sich ähnlich, da es nach dem Verweilen in destillirtem oder ammoniakalischem Wasser oder in Laugen oder Alkalichloridlösungen sich nicht amalgamirt, während Säuren wie auch Erhitzung auf 400° F. die Amalgamirfähigkeit wiederherstellen. Gold verhält sich in gleicher Weise.

Chlorsilber und Rhodankalium. E. Drechsel[2]) beobachtete, dass gefälltes Chlorsilber sich mit Rhodankalium oder -ammonium leicht zu Rhodansilber und Chlorkalium resp. Salmiak umsetzt; auch Eisenrhodanid wird durch Schütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber (und Bromsilber) fast vollständig entfärbt. Will man daher Silber in einer Lösung, welche gleichzeitig Chlor- oder Bromsilber suspendirt enthält, nach der Volhard'schen Methode bestimmen, so muss das Chlor- resp. Bromsilber entfernt werden. Man verdünnt auf ein bestimmtes Volumen, filtrirt durch ein trockenes Filter und verwendet vom Filtrat ein gemessenes Volum zur Analyse.

Schwefelsilber. William Skey[3]) prüfte das Verhalten des Ag^2S zu Cyankaliumlösung, welche bekanntlich etwas lösend wirkt; auch Quecksilber zersetzt spurenweise das Schwefelsilber, ebenso in höherem Grade das Goldsulfid.

Krystallisirtes Schwefel-, Selen- und Tellursilber erhielt J. Margottet[4]) beim Ueberleiten der Dämpfe von S, Se oder Te über zur Dunkelrothgluth erhitztes Silber. Die erhaltenen Krystalle von Ag^2S hatten ganz das Aussehen von natürlichem Schwefelsilber und bildeten schöne Rhombendodekaëder. Es ist erforderlich zur Erzielung schöner Krystalle den Dampfstrom nicht zu rasch gehen zu lassen, weil sonst durch die rasch erfolgende Vereinigung von Silber mit Schwefel und die damit in Verbindung stehende Wärme-

1) Ch. News **35**, 203, 240. Ch. Soc. J. 1876, **2**, 608.
2) J. pr. Ch. **15**, 191.
3) Ch. News **36**, 36. Ch. Soc. J. 1876, **2**, 605.
4) Compt. rend. **85**, 1142.

entwicklung das Schwefelsilber zum Schmelzen kommt. Durch Wasserstoff werden Schwefel-, Selen- und Tellursilber leicht reducirt und leitet man z. B. Wasserstoff über auf 440° oder etwas darüber erhitztes, krystallisirtes Schwefelsilber, so erhält man das Silber in feinem haarförmigem Zustande, so wie es zuweilen in der Natur vorkommt.

Silbernitratdoppelsalze. Werden gleiche Moleküle von Silbernitrat und Kaliumnitrat in Wasser gelöst, so scheidet sich beim Concentriren Kaliumnitrat unverbunden aus; ist dagegen die Menge des Silbernitrats eine sehr überwiegende, so entsteht nach W. J. Russell und Nevil Story Maskelyne[1]) ein wahres Doppelsalz $AgNO^3 \cdot KNO^3$. Natriumnitrat ist nicht im Stande unter ähnlichen Verhältnissen ein analoges Doppelsalz zu bilden. Ammoniumnitrat bildet auch bei nicht überschüssigem Silbernitrat ein Doppelsalz, Lithiumnitrat und Bleinitrat liefern keine Doppelsalze. — Vf. hat die Winkel der dem schiefrhombischen System angehörenden Krystalle des Kalium- und des Ammonium-Silbernitrats gemessen.

Miargyrit und Kenngottit wurden von L. Sipöcz[2]) neuerdings wiederum analysirt und verglichen; aus der Untersuchung geht hervor, dass Miargyrit von Felsöbánya, von Bräunsdorf und von Pribram ebenso wie Kenngottit nach der Formel $SbAgS^2$ zusammengesetzt ist, indess war ein Theil des Silbers durch Blei ersetzt. Kenngottit ist als ein bleihaltiger Miargyrit aufzufassen, d. h. als eine isomorphe Mischung von Miargyrit mit Zinkenit Sb^2PbS^4. In demselben Sinn äussert sich auch A. Weisbach[3]), welcher Miargyritkrystalle von Bräunsdorf einer genauen krystallographischen Messung unterwerfen liess.

Fahles Rothgiltigerz von Andreasberg ist ohne Zweifel mit Miargyrit identisch.

Jodobromit (Jodbromchlorsilber) nennt A. von Lasaulx[4]) ein neues Mineral, welches sich in kleinen Hohlräumen des eisenschüssigen Quarzes findet, der die Gangmasse des Brauneisensteinganges der Grube »Schöne Aussicht« zu Dernbach bei Montabaur bildet. Das Mineral bildet schöne, 1—2 Mm. grosse, reguläre Krystalle. Spec. Gew. 5,713. Es enthält Ag 59,96 %, J 15,05 %, Br 17,30 % und Cl 7,09 %. Dies führe zur Formel $2Ag(ClBr) + AgJ$.

Thallium. Thalliumplatincyanid. R. J. Friswell und A. J. Grenaway[5]), welche bereits früher Thalliumplatincyanid Tl^2PtCy^4 als eine farblose Krystalle bildende Substanz erhalten hatten, stellten zur Controle der Angabe Carstanjen's, wonach die Ver-

1) Roy. Soc. Proc. **26**, 357.
2) Ann. Ch. **188**, 343.
3) Pogg. Ann. [2], **2**, 455.
4) Groth's Zeitschr. **1**, 506.
5) Berl. Ber. **10**, 1085.

bindung blutrothe, metallisch grün glänzende Nadeln bilde, neue Versuche an. Der Vorschrift Carstanjen's folgend, wurde Platincyanwasserstoffsäure und Thalliumcarbonat mit Wasser einige Zeit gekocht. Wenn die der obigen Formel entsprechende Menge an Thalliumcarbonat zugefügt war, so wurde die erwähnte farblose Verbindung erhalten; hatte man aber das Doppelte an Thalliumcarbonat angewandt, so schieden sich dunkelrothe, grün glänzende Krystalle des schon früher von den Vff. beschriebenen Doppelsalzes $Tl^2PtCy^4 \cdot Tl^2CO^3$ ab. Hieraus ergibt sich, dass die von Carstanjen erwähnte Verbindung nicht Thalliumplatincyanid, sondern die Doppelverbindung desselben mit Thalliumcarbonat ist.

Blei. Die Einwirkung von Salzlösungen auf metallisches Blei studirte M. M. P. Muir[1]). Das zu seinen Versuchen benutzte Blei enthielt nur Spuren von Mangan, Zink und Eisen. Drei Parallel-Reihen von Versuchen (in verschlossenen Flaschen, in mit Papier bedeckten Bechergläsern und in bedeckten Abdampfschalen) wurden angestellt. Je 25 Quadrat-Centimeter Blei wurden in 0,2 procentige Lösungen von NH^4NO^3, KNO^3, $CaCl^2$, $(NH^4)^2SO^4$ und K^2CO^3 gelegt. In den verschlossenen Flaschen fand die grösste Einwirkung in der Chlorcalciumlösung statt, indem 1,9 Milligramm Blei in 14 und 3 Milligramm in 21 Tagen gelöst wurden; in den offenen Bechergläsern löste salpetersaures Ammonium am meisten, nämlich 2 bis 4 Mgr. Blei und in den Schalen das salpetersaure und schwefelsaure Salz (8 bis 16 Mgr.). Im Allgemeinen vermehrt Luftzutritt die Wirkung der Lösungen. $(PbCO^3)^2Pb(OH)^2$ bildete sich als Absatz auf dem Metall.

Auch wurden Versuche darüber angestellt, welchen Einfluss die Bearbeitung des Blei's durch Hämmern und Walzen auf seine Angreifbarkeit durch Salzlösungen erleidet. Die Resultate, auf welche wir verweisen müssen, lassen indess keine bestimmten allgemeineren Gesetzmässigkeiten erkennen, doch soll die Untersuchung fortgesetzt werden.

Einwirkung des Seewassers auf Blei siehe bei Kupfer.

Ein weisser Ueberzug, welcher sich an der äusseren Fläche einer zur Wasserleitung dienenden Bleiröhre vorfand, enthielt nach G. Bischof[2]) 4,1 Proc. $PbSO^4$, ausserdem 1,13 in HNO^3 unlöslichen Rückstand und Bleicarbonat.

Auch entdeckt der Vf.[3]) nochmals die Thatsache, dass aus Legirungen bereitete Wasserleitungsröhren schneller vom Wasser angegriffen werden, als reines Blei.

---

1) Ch. News **35,** 110. Ch. Soc. J. **31,** 660.
3) Ch. Soc. J. April 1877.
2) Ch. Soc. J. 1876, **1,** 428.

Kystallisirtes Bleicarbonat. S. de Luca[1]) fand im Nationalmuseum in Neapel aus Pompeji ausgegrabene Bronzefiguren, deren Sockel mit Blei ausgegossen war. Dasselbe war zum Theil in amorphes Bleicarbonat übergegangen, doch zeigten sich auch glänzende Krystalle des Carbonats.

Maxit und Leadhillit. In Bezug auf Hintze's Angabe, dass das von Laspeyres mit dem Namen Maxit belegte sardinische Mineral identisch sei mit dem Leadhillit, hat H. Laspeyres[2]), welcher die Richtigkeit seiner Analysen aufrecht erhielt, noch Analysen eines rein ausgesuchten Leadhillits ausgeführt und die Identität beider constatirt; auch die Krystallmessungen ergaben vollkommene Identität. Unbegreiflich bleibt es, dass der Leadhillit acht Mal von sieben verschiedenen Chemikern mit fast denselben falschen Resultaten untersucht worden war, welche L. veranlasst hatte, den sardinischen Leadhillit für ein neues Mineral zu halten.

Nickel. Zusammensetzung des käuflichen Nickels. Zur Analyse wurden von William E. Pard[3]) Nickelplatten, wie diese zum Plattiren verwendet werden, gewählt. Die Analysen gaben:

	I.		II.		III.	
	a.	b.	a.	b.	a.	b.
Kohlenstoff	0,530 %	0,549	1,104	1,080	1,900	1,830
Silicium	0,303	0,294	0,130	0,125	0,255	0,268
Eisen	0,464	0,463	0,108	0,110	0,301	0,318
Cobalt	0,446	0,438	Spuren		Spuren	
Schwefel	0,049	0,057	0,266	0,340	0,104	0,096
Nickel	98,208	98,199	98,392	98,345	97,440	97,488

Das Material für die Analysen unter III. wurde von derselben Platte, wie das Material für die unter II. erhalten, aber nachdem dieselbe schon zum Plattiren theilweise verbraucht war.

Versuche über das Verbindungsvermögen des Nickels mit Silicium und Kohlenstoff. Reines Nickeloxydul wurde von W. E. Pard[4]) mit der Hälfte seines Gewichts SiO^2 und Holzkohlenpulver gemischt, mit Stärkekleister geknetet, die Masse getrocknet und schliesslich zwei Stunden lang einer hohen Hitze ausgesetzt. Auf diese Weise wurde ein weisser, vollständig geschmolzener, nicht magnetischer, weicher Regulus von 7,73 spec. Gew. erhalten. Die Analyse gab:

Kohlenstoff	8,90 %	9,50
Silicium	6,039	6,190

Bei dem nächsten Versuche in dieser Richtung wurde ein halbes

1) Compt. rend. **84,** 1457.
2) J. pr. Ch. **15,** 317.
3) Sill. Americ. J. [3], **14,** 274.
4) Sill. Americ. J. [3], **14,** 274.

Pfund granulirtes, käufliches Nickel in einem hessischen Tiegel in Holzkohlenpulver eingebettet, zwölf Stunden zum Rothglühen und nachher bis zum Schmelzen erhitzt. Das auf diese Weise erhaltene Metall war stark magnetisch, weich und ziemlich geschmeidig, hatte ein spec. Gew. von 8,04 und einen dem Gusseisen ähnlichen Bruch. Die Analyse gab:

	a.	b.
Gesammtkohlenstoff	2,105 %	2,130
Graphitischen Kohlenstoff . . .	2,030	1,990
Silicium	0,360	—

Um das Verhalten des Nickels und des Kobalts gegen Kohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen zu untersuchen, wurden diese Metalle in Platinschiffchen gebracht, in einem Strom von Wasserstoff geglüht, gewogen und dann in einem Strom von reinem CH^4 zum Rothglühen erhitzt. Folgende Tabelle gibt die Zunahme an Gewicht an:

		Zunahme an Gewicht		
		(nach 3¼ Stunden)	(nach 4¾ Stunden)	(nach 6¼ Stunden)
1. Ni	0,8597 Grm.	0,0067	0,0823	
2. Ni	1,9008	0,0046	0,0071	0,0114
3. Co	1,2697	0,758	0,1680	0,1857
4. Fe	1,2837	0,0078	0,0096	0,0103

Nro. 1 bestand aus dünnen Platten, wie sie zum Plattiren verwendet werden, Nro. 2 aus dem von reinem Nickeloxydul reducirten Metall, Nro. 3 aus dem von reinem oxalsaurem Salz reducirten Kobalt, Nro. 4 aus dünnem, weichem Eisendraht.

Zur Trennung des Nickels von Eisen wird von Marquart S. Cheney und Ellen S. Richards[1]) das verschiedene Verhalten der Phosphate derselben gegen Essigsäure empfohlen. Man oxydirt das Eisen in einer Lösung der beiden Metalle mittelst Salpetersäure, neutralisirt mit Ammoniak bis sich ein Niederschlag bildet, löst den Niederschlag mit Essigsänre auf und fügt zu der kochendheissen Lösung einen Ueberschuss von einfachsaurem Natriumphosphat hinzu. Der Niederschlag von Eisenphosphat wird mit heissem Wasser, dem man etwas Essigsäure zugesetzt hat, ausgewaschen. Ist der Gehalt an Nickel mehr als 3 %, so muss man den Eisenniederschlag auflösen und das Ausfällen wiederholen.

Zur Trennung des Arsens von Nickel und Kobalt empfiehlt F. Wöhler[2]) das Erz in Königswasser zu lösen und mit Natriumcarbonat in der Siedhitze zu fällen. Der abfiltrirte und aus-

1) Sill. Americ. J. [3], **14**, 178. 2) Berl. Ber. **10**, 546.

gewaschene Niederschlag wird noch nass mit concentrirter Oxalsäurelösung übergossen, wobei alle Arsensäure nebst dem Eisenoxyd in Lösung geht, Kobalt und Nickel aber als Oxalate zurückbleiben. Enthielt das Erz Kupfer, so sollte dieses gefällt werden, worauf das gelöste Eisenoxydulsalz höher zu oxydiren wäre.

Aus Speiskobalt kann vorher durch Schmelzen ein grosser Theil des Arsens entfernt werden.

Zu dieser Mittheilung bemerkte Alexander Classen[1]), dass die angegebene Methode zur quantitativen Bestimmung nicht zu empfehlen sei, da sie ohne Verlust an Kobalt und Nickel nicht ausgeführt werden könne. Wöhler[2]) erklärt, dass seine Mittheilung nicht eine quantitative Bestimmung, sondern nur eine Reindarstellungsmethode sei, worauf Classen[3]) antwortete.

Nickeljodat ($Ni(IO^3)^2 + 6H^2O$). Löst man kohlensaures Nickel in wässriger Jodsäure, so erhält man beim Verdunsten des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur ein Salz von obiger Formel. Es besteht aus kleinen grünen Krystallen und hat bei 22 ^{0} ein spec. Gew. von 3,6954. (J. W. Clarke[4]).)

Nickelfluorid ($NiJ^2 + 3H^2O$). Durch Auflösen von Nickel in wässriger Flusssäure und Eindampfen wurde ein Nickelfluorid mit drei Molekülen Krystallwasser erhalten. Spec. Gew. bei 19 ^{0} 2,014. (J. W. Clarke[5]).)

Ein nickelhaltiges Eisenerz von Santa-Catarina bei San Francisco do Sul wurde von Lunay[6]) beschrieben. Der Nickelgehalt ist wechselnd, die Analysen geben 7,8 bis 34 % Ni.

Kobalt. Bestimung desselben. Alexander Classen[7]), welcher schon früher[8]) eine Bestimmungsmethode des Mangans durch Fällung als Oxalat beschrieben hat, schlägt nun vor, auch Kobalt, Nickel und Zink auf gleichem Wege zu fällen und durch Glühen in CoO, NiO resp. ZnO überzuführen. Die Bestimmung von Silber, Cadmium, Kupfer, Blei etc. nach gleicher Methode wird durch Anwesenheit mancher Salze beeinträchtigt oder unmöglich gemacht.

Da die Trennung des Eisens von Kobalt, Nickel und Zink nach den Methoden, welche das Eisen als basisches Oxydsalz fällen lassen sehr zeitraubend ist (der Eisenniederschlag hält leicht grosse Mengen der anderen Metalle zurück), so empfiehlt Alexander Classen[9]), die neutralisirte, eisenoxydhaltige Flüssigkeit zunächst mit Kaliumoxalat und Essigsäure in der Wärme zu fällen, wodurch

1) Berl. Ber. **10**, 1315 Anmerk.
2) Berl. Ber. **10**, 1548.
3) Berl. Ber. **10**, 1824.
4) Sill. Americ. J. [3], **14**, 281.
5) Sill. Americ. J. [3], **13**, 290.
6) Compt. rend. **85**, 84.
7) Berl. Ber. **10**, 1315.
8) Z. anal. Ch. **16**, 315.
9) Berl. Ber. **10**, 1316.

Zink-, Nickel- resp. Kobaltoxalat nebst wenig Eisenoxalat (wenn viel Eisen zugegen war) niedergeschlagen wird. Die Oxalate löst man in Salzsäure, macht mit Soda alkalisch und übersättigt mit Essigsäure. Der so erhaltene Niederschlag ist eisenfrei. Die Details der Ausführung sind aus der Originalarbeit zu ersehen.

Chlorkobalt und Chlorammonium bilden aus gemeinsamer Lösung krystallisirt kein Doppelsalz (J. M. Merrick[1]).)

Kobaltjodat ($Co(IO^3)^2 + 6H^2O$). In derselben Weise, wie das Nickelsalz dargestellt. Das Salz ist roth, hat bei 21° ein spec. Gew. von 3,6893 und verliert bei 135° vier Molecüle Wasser. Bei höheren Temperaturen verliert es noch zwei Molecüle Wasser, aber unter theilweiser Zersetzung. (J. W. Clarke[2]).)

Roseo- und Purpureoverbindungen. G. Vortmann[3]) beschrieb vorläufig die Darstellung eines Roseokobaltsalzes, welches in verschiedener Hinsicht von dem gewöhnlichen Roseosalz $Co^2Cl^6 \cdot 10NH^3 \cdot 2H^2O$ verschieden ist. Es wird erhalten durch Eintragen von kohlensaurem Kobaltoxydul in eine heisse Lösung von Ammoniumcarbonat, welche hierauf nach Ammoniakzusatz 2 Tage zur Oxydation der Luft ausgesetzt wird; die filtrirte Flüssigkeit wird dann stark eingedampft, dekantirt und in abgekühlte concentrirte Salzsäure gegossen. Der entstehende hochrothe Niederschlag wird zuerst mit Salzsäure, dann mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Dieses neue Roseosalz liefert beim Kochen mit halbverdünnter Salzsäure ein rein violettes Purpureosalz, welches von dem aus gewöhnlichem Roseosalz erhaltenen wesentlich verschieden ist, mit demselben aber isomer zu sein scheint. Aus der salzsauren Mutterlauge des Roseosalzes, sowie aus dem beim Decantiren der ammoniakalisch gewesenen Flüssigkeit gebliebenen Rückstand wurden verschiedenartige grüne und schwarze Krystalle erhalten.

In einer späteren Mittheilung[4]) berichtigt Vf. seine frühere Angabe, dass das violette Purpureosalz mit dem gewöhnlichen Salz gleich zusammengesetzt und also isomer sei, dahin, dass dies nicht der Fall ist, sondern dass in den neuen Verbindungen 8 Mol. NH^3 auf 1 Mol. Kobalt kommen, während das gewöhnliche Roseo- und Purpureokobaltchlorid 10 Mol. NH^3 auf 1 Mol. Kobalt enthält. Vf. bezeichnet die neuen Salze als Octaminroseo- resp. purpureochlorid zum Unterschied von den bekannten Deca-verbindungen.

Octaminpurpureochlorid wird erhalten durch Uebersättigen der oxydirten und concentrirten ammoniakalischen Kobaltcarbonatlösung mit verd. Salzsäure. Man erwärmt bis die Flüssigkeit rein

---

1) Ch. News **36**, 115.
2) Sill. Americ. J. [3], **14**, 280.
3) Berl. Ber. **10**, 154.
4) Berl. Ber. **10**, 1451.

violett geworden ist und lässt krystallisiren. Das Krystallpulver wird mit Alkohol gewaschen und bei 110° getrocknet. Um das noch Decaminpurpureochlorid enthaltende Präparat davon zu befreien, wird es öfter mit kaltem Wasser behandelt und die Lösung mit conc. Salzsäure gefällt. Das so gereinigte, aus kleinen Octaëdern bestehende Krystallpulver besitzt die Formel $Co^2(NH^3)^8(H^2O)^2Cl^6$. Der Sauerstoff kann nur als Wasser in der Verbindung sein, welche sich vom Praseokobaltchlorid Rose's $Co^2(NH^3)^8Cl^6 + 2H^2O$ dadurch unterscheidet, dass bei ersterer das Wasser bei 110° nicht austritt. Beide Salze liessen sich in einander überführen und zwar verwandelt sich das Octaminsalz beim Versetzen seiner Lösung in conc. H^2SO^4 mit HCl allmählig in die Praseoverbindung, welche in grünen Nadeln krystallisirt, während Praseokobaltchlorid beim Erhitzen mit halbverdünnter Salzsäure eine violette Lösung gibt, die beim Erkalten das Octaminsalz abscheidet. Fr. Rose scheint die neue Verbindung auch bereits unter den Händen gehabt zu haben, hielt sie aber für das Decaminpurpureosalz.

Octaminroseochlorid, $Co^2(NH^3)^8(H^2O)^2Cl^6 + 2H^2O$ erhält man durch Fällung der oxydirten ammoniakalischen Kobaltcarbonatlösung mit conc. Salzsäure in der Kälte als hochrothen Niederschlag. Das Salz verliert bei 110° 2 Mol. Wasser. Auch für das Praseokobaltchlorid Rose's beobachtete Vf. neue Bildungsweisen. Das von Rose untersuchte schwarze Salz nennt Vf. Melanochlorid; die Analyse stimmt mit der Rose's ziemlich überein und auf die Formel $Co^2 \cdot (NH^3)^6 \cdot Cl^4 \cdot NH^2Cl$. Ferner sind noch einige Octaminsalze beschrieben, so das Octaminsulfat $Co^2(NH^3)^8 \cdot (SO^4)^3 + 6H^2O$ resp. mit $4H^2O$; saures Octamincarbonat $Co^2(NH^3)^8 \cdot O^3 \cdot (CO^2)^4 + 2H^2O$; neutrales Octamincarbonat $Co^2(NH^3)^8(CO^3)^3 + 3H^2O$; kohlensaures Octaminsulfat $Co^2(NH^3)^8SO^4(CO^3)^2 + 3H^2O$. Vf. hat noch ein anderes Sulfat und zwei Carbonate, welche dem Octaminroseo- und purpureochlorid zu entsprechen scheinen, erhalten, deren Natur aber noch nicht hinreichend sichergestellt ist. Decaminroseosulfat erhielt Vf. mit 4 Mol. Wasser, was mit Braun's Analyse übereinstimmt.

Kobalterze. Clemens Winkler[1]) hat durch neuere Untersuchung die Richtigkeit der von ihm früher für den Roselith aufgestellten Formel

$$(\overset{\text{III}}{As}O)^2O^6\overset{\text{II}}{R}^3 + 2H^2O$$

bestätigt und ist die Annahme Schrauf's, dass das Mineral 3 Mol. Wasser enthalte, hierdurch widerlegt.

Kobaltspath ist ein von A. Weisbach gefundenes Mineral

1) J. pr. Ch. **16**, 86, 240.

aus Schneeberg, welches nach Clemens Winkler[1]) die Formel $CoCO^3$ besitzt und eine rosenrothe Farbe zeigt; äusserlich erscheint es schwarz und sammetartig, verliert beim Erhitzen seine Kohlensäure und geht in schwarzes Kobaltoxyduloxyd über.

Groth hatte Speiskobalt, Eisenkies und Kobaltglanz auf Grund der Beobachtung pyritoedrisch-hemiedrischer Krystallflächen an Speiskobalt für isomorph erklärt. C. Rammelsberg[2]) wendet sich nun im Allgemeinen gegen einige auf Isomorphie bezügliche Aussprüche Groth's und speciell gegen die von letzterem behauptete Unveränderlichkeit der Zusammensetzung des Speiskobalts nach der Formel RAs^2.

Heubachit nennt F. Sandberger[3]) eine Substanz, welche auf silberführenden Gängen der Grube St. Anton im Heubachthal bei Wittichen im Schwarzwald in sehr dünnen russähnlichen Anflügen, selten in dickeren Dendriten und kleinkugeligen Aggregaten, stets Klüfte von Schwerspath überziehend, vorkommt. Fast schwarz, spez. Gew. 3,75. Enthält 65,50 Co^2O^3, 14,50 Ni^2O^3, 5,13 Fe^2O^3, 1,50 Mn^2O^3 und 12,59 H^2O und hat die Formel $3(Co, Ni, Fe, Mn)^2O^3 + 4H^2O$.

Eisen. Molekulare Veränderung im Eisen. Norris[4]) theilte mit, dass gespannte Eisendrähte, welche durch den electrischen Strom zum Glühen erhitzt wurden, sich beim Abkühlen nicht continuirlich zusammenzogen, sondern dass auf kurze Zeitdauer wiederum eine Ausdehnung erfolgt, welche sogar die erst beobachtete übertraf. Der Draht zeigte nach vollständiger Abkühlung bleibend eine etwas grössere Ausdehnung wie vorher.

Meteor. Eisen von Santa-Catarina (Brasilien), von welchem bereits früher[5]) Mittheilung erstattet wurde, ist neuerdings von A. Damour[6]) untersucht und analysirt worden. Hervorzuheben ist aus dieser Mittheilung, dass die bedeutende Widerstandsfähigkeit des erwähnten Meteoreisens gegen Oxydation durch Luft und Wasser seinem hohen Nickelgehalt (33,97 Proc.) zuzuschreiben sei.

Boussingault machte hierzu einige Bemerkungen, aus welchen hervorgeht, dass ein geringer Nickelzusatz Eisen und Stahl nicht widerstandsfähiger macht, dass dagegen eine Legirung von 62 Stahl und 38 Nickel in der That kaum dem Rosten unterworfen zu sein scheint.

Daubrée fügt bei, dass jenes Eisen von S. Catarina die Widmanstetten'schen Figur zeige und von magnetischem Pyrit, sog. Pyrrhotin begleitet

1) J. pr. Ch. **16,** 89.
2) Pogg. Ann. **160,** 131.
3) Groth's Zeitschr. **1,** 415.
4) Phil. Mag. [5], **4,** 389.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 80.
6) Compt. rend. **84,** 478 u. ff. Ann. chim. phys. [5], **11,** 134.

und von Magnetit überzogen sei. Es ergeben sich hieraus gewisse Schlussfolgerungen über die Bildung des Meteoreisens. Das gediegene Eisen von Santa-Catarina soll ausgebeutet werden und es seien schon mehrere Tausend Kilo davon gefördert.

Auch Daubrée[1]) discutirte die Constitution und Structur des Meteoreisens von St. Catarina und hebt dabei das Vorhandensein bronzegelber Pyrrhotinadern und Magnetitadern hervor. Zur Aufklärung über das so gewöhnliche Vorkommen von Kohlenstoff und Schwefeleisen in den Meteoriten dient ein vom Vf. angestellter Versuch, bei welchem Schwefelkohlenstoffdampf über glühende Eisenbarren geleitet wurde. Das Eisen überzog sich mit einer bronzegelben metallischen Kruste, in welcher sich hexagonale Blättchen mit rechteckigen Flächen beobachten liessen; sie zeigten die Reactionen des Pyrrhotin. Gleichzeitig ist Graphit beigemengt, gerade wie bei den Meteoriten. Die Anwesenheit von Eisenoxyd im Kohleeisen von Ovifak und die Natur der ockerartigen Ueberzüge der Meteorite ist weiterhin besprochen.

Ueber das gediegene nickelhaltige Eisen in Santa-Catarina theilte Guignet[2]) mit, dass es jedenfalls ein Meteorit wäre und nicht unter 25000 Kilogramm betrage. Manche Theile der Masse sind reich, manche sehr arm an Nickel und auch die Menge des Kobalts scheint sehr ungleichmässig vertheilt zu sein. Der Meteorit wurde 40 cm. unter einer Lage von Granitstücken gefunden und seine oberen Theile sind am wenigsten reich an Nickel. Das Aeussere der Masse zeigt runde Erhöhungen und tiefe Aushöhlungen, wie solche beim Austreten eines Gases gebildet werden.

Daubrée fügte einige Bemerkungen hinzu, aus welchen die Anwesenheit von theilweise krystallisirtem Phosphoreisen und Nickel in jenem Meteorit hervorzuheben ist. Auch wurden die übrigen Meteorite erwähnt, welche bezüglich ihrer Grösse dem von St. Catarina nahestehen.

Daubrée[3]) beschrieb die innere Struktur eines 90 Kilo schweren Blockes aus gediegenem Eisen, welcher in Ovifak (Grönland) gefunden wurde. In den inneren Theilen wurden kleine aus Eisenchlorür bestehende Körnchen beobachtet, welche zu braunen Tröpfchen zerflossen. Vf. schlägt vor, das ausser in meteorischen Gesteinen (von Lawrence Smyth) noch in keinem Mineral gefundene natürliche Eisenchlorür mit dem Namen Lawrencit zu belegen. — Vf. führt schliesslich noch die Analyse eines von ihm aus

1) Compt. rend. 85, 1255.
2) Compt. rend. 84, 1507 u. f.
3) Compt. rend. 84, 66.

einem irdischen Peridot dargestellten Roheisens an, welches 1,16 Proc. Nickel, 0,66 Mangan und 1,60 Chrom enthielt.

Ammoniak und Wasserstoff im Stahl. P. Regnard[1]) hatte schon früher mitgetheilt, dass beim Zerbrechen des nach dem System Ponsard hergestellten Gussstahls ein auffallender Ammoniakgeruch begleitet von einem eigenthümlichen Geräusch beobachtet wurde. Nachdem die frische Bruchfläche mit Seifenwasser bestrichen war, zeigten sich zahlreiche Gasbläschen. Später wurden die Versuche mit hunderten von Stahlblöcken wiederholt und dabei das entweichende Gas (wohl über Wasser. Ref.) aufgefangen. Bei der Analyse ergab sich dasselbe als Wasserstoff, dem vielleicht eine Spur Acetylen beigemischt war. Vf. wirft die Frage auf, ob Wasserstoff und Stickstoff, welche im flüssigen Metall gelöst und durch das rasche Erstarren am Entweichen gehindert wurden, sich wohl zu Ammonium vereinigt hätten, welches sich mit dem Eisen legirt haben könnte.

Eisenjodid, Fe^2J^6, wurde von R. Rother[2]) durch Einwirkung von Eisen auf eine conc. alkoholische Jodlösung in schwarzen Krystallen erhalten.

Eisenoxydul. A. Terreil[3]) beschrieb einen krystallisirten Ueberzug, welcher sich an der Schieberstange eines Siemens'schen Ofens gebildet hatte und aus 71,8 Proc. Eisenoxydul, 27,3 Proc. Eisenoxyduloxyd, 0,85 Schwefeleisen bestand.

Daubrée theilte im Anschluss an vorstehende Analyse Näheres über die Entstehung jener krystallinischen Oxydulkruste bei Siemens-schen Coaksöfen mit.

Eisenoxyd in Wasserstoffgas. Erhitzt man Eisenoxyd, welches durch Glühen von oxalsaurem Eisen dargestellt wurde, 30 Minuten lang im Wasserstoffstrom auf 350°, so entsteht ein schwarzes, magnetisches und nicht selbstentzündliches Pulver, welches nach H. Moissau[4]) die Zusammensetzung des Magneteisens (Fe^3O^4) besitzt. Da das Product beim Erhitzen im Wasserdampf bei dunkler Rothgluth kein Wasserstoff entwickelte und bei der Behandlung mit Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure nur eine Spur Eisen in Lösung gab, so beweist dies, dass jenes schwarze Pulver wirklich Fe^3O^4 und nicht etwa ein Gemenge von Eisen mit Eisenoxyd ist.

Wird Eisenoxyd zwanzig Minuten lang in reinem und trockenem Wasserstoff auf 500° erhitzt, so entsteht ein schwarzes, pyrophorisches und magnetisches Pulver von der Zusammensetzung des Eisenoxyduls. Dieses zersetzt das Wasser langsam bei gewöhnlicher Tem-

1) Compt. rend. **84**, 260.
2) Arch. Pharm. [3], **11**, 458.
3) Compt. rend. **84**, 1398 u. f.
4) Compt. rend. **84**, 1296.

peratur, rascher bei 100° und reducirt dabei anwesendes Nitrobenzol zu Anilin. In Sauerstoff erglüht es auf's Heftigste und geht in Oxyd über, ja sogar Kohlensäureanhydrid wird von jenem Eisenoxydul bei 500° zu Kohlenoxyd reducirt: $3FeO + CO^2 = Fe^3O^4 + CO$.

Hieraus erklärt sich, warum Eisenoxydul nicht durch mässiges Glühen von kohlensaurem Eisenoxydul erhalten werden kann: das entstehende FeO wird durch CO^2 zu Fe^3O^4 oxydirt; indess gelingt es manchmal doch, ein theilweise pyrophorisches Product zu erhalten. Das beschriebene Eisenoxydul deplacirt aus Ammoniumsulfat einen Theil des Ammoniaks und bildet Eisenoxydul-Ammoniumsulfat; beim Erhitzen in Stickstoff selbst bis 450° behält es seine pyrophorische Eigenschaft.

Wird die Reduction des Eisenoxyds durch Wasserstoff statt bei 500° bei 700° ausgeführt, so bleibt metallisches Eisen zurück, welches durchaus nicht mehr pyrophorisch ist; an Stelle des Wasserstoffs kann bei allen erwähnten Reductionsversuchen auch Kohlenoxyd verwendet werden.

Statt die verschiedenen Producte durch Variation der Temperatur zu erzeugen, kann man auch die Dauer des Versuchs modificiren. Bei der Temperatur des siedenden Schwefels (440°) erhält man nach 6stündigem Erhitzen das Eisenoxydul, nach 12 Stunden metallisches Eisen. Bei der Siedhitze des Quecksilbers (350°) ist das Reductionsproduct nach einer Stunde Fe^3O^4, nach 10 Stunden FeO und nach 36 Stunden metallisches Eisen. Vf. gelangt zu dem Schluss, dass der Magnus'sche Eisenpyrophor zum grössten Theil pyrophorisches Oxydul sei, führt aber ein Beispiel an, wonach auch metallisches Eisen in feinster Zertheilung (aus Fe^2O^3 und Wasserstoff bei 440° durch lang andauerndes Erhitzen dargestellt) pyrophorisch sei, indess verliere dieses Pyrophor seine Eigenschaft nach dem Erhitzen auf 600—700°, einer Temperatur, bei welcher das Magnus'sche Product gewöhnlich hergestellt wird.

Debray hatte früher ein bei 1000° erhaltenes, nicht entzündliches Eisenoxydul beschrieben, welches in seinen sonstigen Eigenschaften dem erwähnten ähnlich ist. Vf. fand nun, dass sein Oxydul die pyrophorische Eigenschaft beim Erhitzen in Stickstoff auf 1000° verliert und dann mit dem Debray'schen Product identisch ist. Das Eisenoxydul existirt demnach ebenso wie das Sesquioxyd in zwei allotropischen Modificationen.

Die das Eisen begleitenden Metalle Mn, Ni, Co und Cr, deren Anwesenheit als charakteristisch für Meteoreisen angesehen wird, finden sich nach A. Terreil[1]) in fast allen Eisenmineralien;

---

1) Compt. rend. **84**, 497. Bull. soc. chim. **27**, 350.

ferner seien Cu, V, Ti und W häufig im Eisen anzutreffen. Zur qualitativen Nachweisung der das Eisen begleitenden Metalle gibt Vf. einen analytischen Gang an.

Analyse von Stahl etc. Bei Gelegenheit der Analyse des sog. Chromstahles fand Andren A. Blair[1]), dass das Chrom nicht, wie Wöhler angibt, in dem in Salzsäure unlöslichen Rückstand des Stahles zu suchen ist, sondern in der Lösung. B. löst 5 Gramm des zu untersuchenden Materials in verdünnter Salzsäure bei Ausschluss der Luft, verdünnt die Lösung und fällt mit kohlensaurem Baryt. Alles Chrom geht in den Niederschlag. Derselbe wird abfiltrirt, gewaschen und in Salzsäure gelöst. Eisenoxyd und Chromoxyd werden dann aus der Lösung mittelst Ammoniak gefällt und der Niederschlag mit kohlensaurem und salpetersaurem Kalium geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen und das Chrom wie gewöhnlich mittelst Alkohol reducirt und als Oxyd gewogen. Sollte Thonerde in die Lösung übergegangen sein, so wird dieselbe aus der Lösung des chromsauren Kaliums, nach Eindampfen mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure, mit Ammoniak abgeschieden.

Aluminium wird nach B. mit grosser Genauigkeit bestimmt durch Lösen des obigen Barytniederschlags in Salzsäure, Entfernen des Baryts aus der Flüssigkeit durch verdünnte Schwefelsäure, Fällen des Eisens nach Zusatz von Weinsäure nnd Ammoniak durch Schwefelammonium. Die Thonerde bleibt dann mit dem Chromoxyd in Lösung. Dieselbe wird abgedampft, der Rückstand mit Na^2CO^3 und KNO^3 geschmolzen und die Thonerde wie oben getrennt.

Zur quantitativen Trennung von Eisen und Mangan empfiehlt A. Funaro[2]) Ammoniumbenzoat oder -succinat.

In einer sehr voluminösen Abhandlung gibt E. Riley[3]) Resultate seiner langjährigen Erfahrung in der Analyse von Spiegeleisen und von manganhaltigen Eisenerzen. Der Aufsatz erlaubt keinen kurzen Auszug.

Zur Trennung des Eisens, Chroms und Urans empfiehlt A. Ditte[4]) die von Deville für die Trennung des Eisens vom Aluminium angegebene Methode. Die geglühten Oxyde werden in einer Porzellanröhre bei Rothgluth mit Wasserstoff behandelt, wobei das Eisen zu Metall, das Uran zu Oxydul reducirt, aber das Chromoxyd gar nicht verändert wird. Man wiegt dieses Gemenge, bringt es wieder in die Röhre, die dann zum Glühen erhitzt wird, und leitet Chlorwasserstoffgas hindurch. Hierbei wird das Eisen verflüchtigt; nach 1½ bis 2 Stunden lässt man in einem Wasserstoff-

---

1) Sill. Americ. J. **13**, 6.
2) Gazz. ch. it. **7**, 286.
3) Ch. Soc. J. Juli 1877.
4) Compt. rend. **85**, 281.

strom erkalten und wiegt die zurückgebliebenen Oxyde. Durch concentrirte Salpetersäure wird das Uranoxydul zu Nitrat aufgelöst und es hinterbleibt allein das Chromoxyd.

Analyse von Pyrit. Derselbe lässt sich nach Ferd. Jean und H. Pellet[1]) ähnlich der von ihnen für Alkali- und Erdalkalisulfate empfohlenen Methode bestimmen, indem man das gepulverte Mineral mit Soda, Salpeter und Kochsalz schmilzt, den wässrigen Auszug der Schmelze mit Salzsäure neutralisirt und die in Lösung befindliche Schwefelsäure mit Barytwasser titrirt. (Die Methode scheint jedoch sehr ungenau zu sein, da die einzige Beleganalyse 34 Proc. Schwefel in einem Pyrit ergab, dessen Schwefelgehalt auf gewichtsanalytischem Weg zu 37,4 Proc. gefunden worden war. Ref.)

Eisensulfür. Durch die bedeutende Wärmeentwicklung, welche die freiwillige Oxydation des feuchtgepressten und dann gepulverten Schwefelmangans zeigte, aufmerksam gemacht, prüften Ph. de Clermont und H. Guiot[2]) das Verhalten des gefällten Eisensulfürs unter gleichen Verhältnissen; dabei zeigte eine 10 gr. betragende Masse eine Temperaturerhöhung von 50°, begleitet von Dampfentwicklung. Nickelsulfür zeigte dieselbe Erscheinung in noch erhöhterem Grade, bei den Sulfüren des Kobalts, Kupfers und Zinks war sie dagegen nicht wahrnehmbar. Vf. empfiehlt jene leicht anzustellenden Versuche als Vorlesungsversuche um die leichte Oxydirbarkeit mancher Metallsulfide zu demonstriren.

Eisenphosphat. Die Zusammensetzung der aus Eisenchlorid und Natriumphosphat resultirenden Niederschläge wird gewöhnlich als variirend angesehen, je nachdem das eine oder andere der Reagentien im Ueberschuss war; G. W. Waine[3]) hat die Producte indess, gleichgültig ob die Eisenchlorürlösung in überschüssiges Natriumphosphat oder umgekehrt gegossen wurde, als fast gleich zusammengesetzt gefunden. Das über Schwefelsäure getrocknete Product entspreche der Formel $2FePO^4 + 5H^2O$. (? Ref.)

Eisencyanverbindungen. Ueber die Zusammensetzung und Constitution des Berlinerblau's und Turnbullblau's existiren sehr verschiedene Ansichten, welche experimenteller Prüfung bedürfen. Zd. Hanns Skraup[4]) stellte daher Versuche darüber an, ob lösliches Berlinerblau aus Ferrocyankalium und Eisenoxydsalz und aus Ferridcyankalium und Eisenoxydulsalz identische Körper sind. In der That wurden in beiden Fällen blaue Niederschläge erhalten, die sich in Wasser lösten; nach dem Auswaschen mit chlorkaliumhaltigem Wasser und Trocknen im Vacuum ergaben beide

1) Bull. soc. chim. **27**, 204.
2) Compt. rend. **84**, 714.
3) Ch. News **36**, 132.
4) Ann. Ch. **186**, 371; Wien. Ber. **74**, II, 313.

Producte, die auch hinsichtlich ihrer Reactionen identisch erscheinen, nach Abzug ihres Gehalts an Chlorkalium bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $Fe^4K^2Cy^{12} + 3^1/_2H^2O$ nahezu entsprechen. Bei Versuchen, das überschüssige Kaliumsalz durch Auswaschen zu entfernen, zeigte sich, dass in gleichem Masse die Löslichkeit in Wasser sich vermindert und schliesslich Null wird. Ob das lösliche Blau vielleicht doch kein bestimmtes Individuum ist und nur dem beigemischten Kalisalz seine Löslichkeit verdankt, soll weiter untersucht werden.

Das lösliche Berlinerblau gibt, nach beiden Arten dargestellt, mit Eisenvitriol einen blauen unlöslichen Niederschlag, der mit Aetzalkalien sich in Ferrocyankalium und Eisenoxyduloxyd zersetzt. (Mit Eisenoxydsalz entsteht gleichfalls ein unlöslicher Niederschlag, welcher mit Alkali Ferrocyankalium und Eisenoxyd gibt.) Die Endproducte, Berlinerblau und sog. Turnbullsblau, sind (Fe^5Cy^{12}) und also identisch. Vf. discutirt schliesslich die Structur des löslichen Berlinerblau's und seiner Derivate und schliesst sich den von Erlenmeyer gegebenen Lagerungsformeln an.

Das Superferridcyankalium, $FeCy^6K^2$, das auch bei Einwirkung von Chlor auf Ferridcyankalium entsteht, ist, nach Zd. H. Skraup[1]), anscheinend nicht krystallisirbar, von dunkelschwarzvioletter Farbe; in vollkommen reinem Zustande ist sein Strich schwarz, sonst grünlich-schwarz. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, fast nicht in absolutem Alkohol, reagirt neutral und riecht stark nach Cyan. Es ist sehr hygroskopisch; wird an der Luft klebrig und theerig. Lässt sich nicht unzersetzt aufbewahren; wird rasch grünlichschwarz. Scheint noch ein Mol. H^2O zu enthalten. — Die (unbeständige) wässrige Lösung gekocht, scheidet Eisenhydroxyd ab und enthält dann nur Ferridcyankalium. — Mit Salzsäure versetzt, hält es sich in der Kälte ziemlich lange, beim Kochen entsteht ein grünlichblauer bis grüner Körper (wahrscheinlich Pelouze's[2]) Berlinergrün), während Fe^2Cl^6 und KCl in Lösung bleiben. — Die Lösung mit Kalilauge oder Ammoniak versetzt, wird fast augenblicklich braun getrübt, beim Kochen scheidet sich Eisenhydroxyd ab und in Lösung ist, je nach der Dauer der Einwirkung, Ferrid- und Ferrocyankalium oder letzteres allein. Dabei entsteht Kaliumcyanat, aber nicht Cyankalium. (Letzteres soll dabei in erster Linie entstehen; es setzt sich aber mit $Fe^2(OH)^6$ zu $Fe^2C^{12}N^{12}K^6$ um. Cyankalium im Ueberschuss liefert, wie nachgewiesen wurde, Eisenhydroxyd gibt Ferrocyan-

1) Wien. Ber. **75**, II, 814. Ann. Ch. **189**, 368. Vrgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 35 (Bong); 77 (Skraup).
2) Ann. Ch. Ph. **29**, 36.

kalium.) — Ebenso leicht, wie KOH und im selben Sinn wirkt Cyankalium, nur wird dabei $Fe^2(OH)^6$ in sehr geringer Menge abgeschieden. — Natriumalgam führt in Ferrid-, resp. Ferrocyankalium über, in alkalischer Lösung unter Abscheidung von Eisenhydroxyd, in saurer unter Bildung eines blauen Körpers. — Schweflige Säure verändert auch bei Ueberschuss in der Kälte nur langsam, rascher beim Erwärmen, ebenso Schwefelwasserstoffwasser; Schwefelammonium fällt augenblich Schwefeleisen. — Salpetersäure, ebenso salpetrigs. Kalium führen in Nitroprussidkalium über. — Ferner ist noch das Verhalten zu Metallsalzen beschrieben. Eisenoxydulsalze fällen nicht, sondern erzeugen olivengrüne Färbung, Eisenoxydsalze fällen bläulich grün.

Ferridcyanblei und Silber. Die Angabe Schönbein's, dass Ferridcyankalium durch Metalle in Ferrocyankalium reducirt werde, hat Josef Maria Eder [1]) in Bezug auf Silber bestätigt gefunden. Ferridcyankalium wird durch Silberpulver in Ferridcyankalium verwandelt, während gleichzeitig das Silber in Ferrocyansilber übergeht. Vf. nahm nun an, ohne weitere Versuche ausgeführt zu haben, dass Ferridcyanblei durch Silber in analoger Weise reducirt werde, was jedoch Wartha [2]) bestritt, welcher Ferrocyansilber und Ferrocyanblei gefunden haben wollte. Eder [3]) hat daher jetzt die Wirkung des Silbers auf Ferridcyanblei direct untersucht und kommt zu dem Schluss, dass die Reactionsproducte doch Ferrocyanblei und Ferrocyansilber sind. Die Reductionsfähigkeit des Niederschlags durch Natriumhyposulfit und Zink, sowie die auf Wartha's Formel passende Gewichtszunahme seien auf die schwierig zu entfernende Beimengung von Ferridcyanblei zurückzuführen.

Ferridcyanide des Blei's und Cadmium's. Beim Abkühlen der heiss gemischten Lösungen von Kaliumferridcyanür und Bleinitrat scheidet zu gleichen Theilen sich nach G. Wyrouboff [4]) zunächst das bekannte nadelförmige Salz $Pb^3Fe^2Cy^{12}$ aus, beim Verdunsten zeigen sich aber zuletzt hexagonale granatrothe Tafeln von der Formel $Pb^2K^2Fe^2Cy^{12} + 3H^2O$. Dieses sehr leicht in Wasser, nicht aber in Alkohol lösliche Salz ist ziemlich zersetzlich, so dass z. B. die Kohlensäure der Luft schon Blei aus der Lösung niederschlägt.

Ein »ammoniakalisches Ferridcyancadmium« $Cd^3Fe^2Cy^{12} \cdot 2(NH^4)^2O$ entsteht beim Uebergiessen von Ferridcyancadmium mit Ammoniak; es bildet gelbe Flitter. Bei viel Ammoniak geht diese Verbindung in eine rothe über, deren Formel $Cd^3Fe^2Cy^{12} \cdot 3(NH^4)^2O$

---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 82.
2) Photograph. Correspondenz **14**, 154.
3) J. pr. Ch. **16**, 211.
4) Ann. chim. phys. [5], **10**, 409.

ist. Beim Erhitzen entsteht aus letzterer Verbindung wiederum die erste, welche bei 110° sich in den weissen Körper $Cd^3(NH^4)^2(FeCy^6)^2 \cdot (NH^4)^2O$ verwandelt.

Dieser Körper wäre Doppel-Ferrocyanür des Cadmiums und Ammoniums mit 1 Mol. Ammoniumoxyd, welches die Rolle des Wassers spiele. Dasselbe Salz bilde sich auch beim Zusatz von Schwefelammonium zu der ammoniakalischen Lösung von Ferridcyancadmium.

Manche der erwähnten Verbindungen sind bezüglich ihrer Krystallform bestimmt.

Wasserfreies Ferridnatriumpyrophosphat, $\left.\begin{matrix} NaOP^2O^3O^3 \\ NaOP^2O^3O^3 \end{matrix}\right\} \overset{VI}{Fe^2}$ erhielt S. M. Jörgensen[1]) beim Auflösen von Eisenoxyd in geschmolzenem Phosphorsalz und Erwärmen des zuerst erhaltenen und erstarrten gelben Glases in einer Platinschale. Beim Erkalten wird die geschmolzene Masse krystallinisch und perlglänzend. Nach dem Ausziehen mit Salzsäure hinterbleibt die Verbindung in Form perlglänzender Täfelchen oder Prismen; sie wird von Säuren nur schwer angegriffen und lässt sich aus geschmolzenem Phosphorsalz umkrystallisiren.

Eisenerze. Metallisches Eisen in Magnetit. In einem Magnetit aus Neu-Hampshire, welcher dort einen Theil des Doleritgesteins ausmacht, liess sich das metallische Eisen unter dem Mikroskop schon bei geringer Vergrösserung in Gestalt kleiner Körner erkennen. (P. W. Hawes[2]).)

Strengit nennt A. Nies[3]) ein nach der Formel $FePO^4 + 2H^2O$ zusammengesetztes Mineral. Fundort: Grube Eleonore bei Giessen. Karmoisinroth bis fast farblos. Rhombisch (Messung siehe Abh.).

Unter dem Namen Ihleït beschreibt A. Schrauf[4]) ein im Graphit von Mugran in Böhmen vorkommendes Mineral, welches, ein Zersetzungsproduct des Eisenkieses, die Formel $Fe^2(SO^4)^3 + 12H^2O$ hat.

Ludlamit nannte F. Field[5]) ein neues Mineral aus Cornwall; seine Formel ist $Fe^3P^2O^8 + 8H^2O$ und seine Krystallform monoklin.

Mangan. Ferromangan. Willard P. Ward[6]) berichtete über Darstellung von Ferromangan in amerikanischen Hohöfen. Nach dem Durchschnitt eines dreimonatlichen Betriebs lieferten 270 k Manganerz (Braunstein) mit 35 Proc. Mn 100 k Ferromangan, enthaltend 55 Proc. Mangan; es wird somit 58,1 Proc. des im Erz vorhandenen Mangans wirklich ausgebracht.

1) J. pr. Ch. **16,** 342.
2) Sill. Americ. J. [3], **13,** 33.
3) Groth's Zeitschr. **1,** 94.
4) Groth's Zeitschr. **1,** 526.
5) Pogg. Ann. Beibl. **1,** 119.
6) Dingl. pol. J. **226,** 53.

Eine neue Manganreaction beschrieb J. B. Hannay[1]). Wird eine Lösung eines Manganoxydulsalzes in starker Salpetersäure erwärmt unter Zusatz von Krystallen von chlorsaurem Kalium, so schlägt sich alles Mangan als mangansaures Manganoxydul nieder. In Gegenwart von Eisen besteht der Niederschlag aus einem Doppelsalz, mangansaurem Eisen und Mangan, $2Fe^2(MnO^4)^3MnOMnO^3 + 12H^2O$. Kein anderes Metall scheint unter ähnlichen Umständen niederzufallen. Der Niederschlag ist unlöslich in Salpetersäure, Schwefelsäure und in Alkalien. Salzsäure löst und reducirende Agentien zersetzen den Niederschlag. Schweflige Säure löst zuerst das Eisen, während Mangandioxyd ungelöst bleibt.

Diese Methode erlaubt leicht die Trennung des Eisens von der Thonerde ohne Anwendung von Alkalien.

Bestimmung des Mangans. Alf. Riche[2]) zerlegt zum Zweck der analytischen Bestimmung des Mangans die betreffende Lösung durch den galvanischen Strom bei 70—90° in einem Platintiegel, welcher als positiver Pol dient; die negative Electrode ist durch eine Platinspirale gebildet. Das Mangan scheidet sich als Bioxyd aus.

Nickel kann aus schwefelsaurer Lösung, Zink aus essigsaurer als Metall, Blei aus salpetersaurer als Bioxyd quantitativ abgeschieden werden. (Näheres aus der Abhandlung zu ersehen.)

Die Bestimmung des Mangans in Eisensorten führt Boussingault[3]) im Wesentlichen nach der bekannten Methode Eggertz aus, wascht das Manganhyperoxyd mit 1 Proc. chlorfreier HNO^3 enthaltendem Wasser und verwandelt das MnO^2 durch Glühen im Wasserstoffstrom in MnO, da das Mn^3O^4 beim Erkalten etwas Sauerstoff absorbiren soll.

Zur Nachweisung geringen Mangangehaltes in einem Eisen benutzt Vf. die Crum'sche Reaction der Mangansalze, mit chlorfreier Salpetersäure und Bleisuperoxyd erhitzt eine purpurrothe Färbung zu liefern. Versuche, diese Reaction zur quantitativen Bestimmung zu verwenden, gaben nach den bisherigen Methoden keine guten Resultate und es scheint, als ob die entstehende rothe Verbindung, wie schon Rose vermuthete, gar nicht von Uebermangansäure, sondern von einem Sesquioxyd herrührt.

Für einen sehr geringen Mangangehalt (höchstens 2—3 pro mille) kann man nach Boussingault folgendermassen verfahren. Das betreffende Eisen wird in verdünnter siedender Salpetersäure gelöst, dann fügt man Bleisuperoxyd zu, verdünnt mit kochendem Wasser

1) Ch. Soc. J. Nov. **1**, 1877. Ch. News **36**, Nro. 937.

2) Compt. rend. **85**, 226.

3) Dingl. pol. J. **224**, 80. Ann. chim. phys. [5], **5**, 184.

bis auf ein bestimmtes Volumen. Ist die rosenrothe Flüssigkeit nach dem Absetzen des Bleisuperoxyds klar geworden, so nimmt man eine Pipette voll heraus und fügt Quecksilberoxydulnitrat aus einer Bürette bis zur Entfärbung zu. Die Quecksilberlösung ist empirisch nach einer bekannten Manganmenge zuvor zu titriren.

Versuche, das Mangan durch Electrolyse einer schwefelsauren Lösung zu bestimmen, wobei es als MnO^2 ausgeschieden wird, gaben keine genauen Resultate.

Zur Bestimmung des Mangans in Mineralien empfiehlt A. Garcia Parreño[1]), das Mineral zehn Minuten lang über dem Gebläse zu glühen, wobei das Mangan in Mn^3O^4 übergehe (auch in Silicaten, Phosphaten etc.?). Letzteres wird hierauf in der für Braunsteinlösungen üblichen Weise mittelst Salzsäure, Jodkalium und Jodlösung etc. titrirt, und aus der durch das entwickelte Chlor in Freiheit gesetzten Jodmenge die Menge des Mn^3O^4 berechnet. Analytische Belege sind der Abhandlung nicht beigefügt.

Bekanntlich wird Mangan in essigsaurer oder schwach ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd in Form von Mangansuperoxyd gefällt. G. Rosenthal[2]) verwendet nun diese Reaction zur quantitativen Bestimmung des Mangans, wobei indess anwesendes Eisen zuvor durch Natriumacet ausgefällt werden muss. Vf. verglich die bei Anwendung von H^2O^2 und von Brom erhaltenen Resultate.

Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat nach Chas. E. Munroe[3]). Wenn man richtig verfährt, liefert diese Methode sehr befriedigende Resultate. Zur Prüfung derselben wurde reines Mangansulfat mit heissem Wasser in einer Platinschale gelöst, ein Ueberschuss von HNa^2PO^4 zugesetzt und das Ganze einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Der Niederschlag wurde dann in möglichst wenig verdünnter HCl gelöst, das Mangan durch Zusetzen eines sehr kleinen Ueberschusses von NH^3 ausgefällt und das Ganze eine Stunde auf 100° erwärmt. Das auf diese Weise erhaltene Salz ist ganz weiss und in hohem Grade krystallinisch. Erst beim Trocknen auf dem Filter erhält es etwas Farbe. Der Maximum-Fehler unter zehn nacheinander ausgeführten Analysen war 0,27 %, während der Mittelfehler nur 0,03 % betrug. Ein Ueberschuss von Ammoniak muss sorgfältig vermieden werden.

Eben so gute Resultate erhält man, wenn man nach dem Vorschlag von Gibbs, $H(NH^4)NaPO^4$ im Ueberschuss zusetzt, 10—15

1) Ann. chim. phys. [5], **11**, 571.
2) Dingl. pol. J. **225**, 154. Ch. News **36**, 147.
3) Americ. Ch. **7**, 287.

Minuten kocht und die schwach saure Flüssigkeit mit NH^3 genau neutralisirt.

Manganchlorür und Sodarückstände. Das Verhalten des rohen Manganchlorürs aus Chlorrückständen zu Sodarückständen in der Glühhitze prüfte Watson Smith[1]) und erhielt nach dem Ausziehen mit Wasser einen aus Schwefelmangan und braunem Oxyd bestehenden Rückstand, während sich in der Lösung Chlorcalcium und etwas Mangansulfat und -chlorid fand. Beim Erhitzen entzündete sich der getrocknete Rückstand und lieferte SO^2; Wasser extrahirte nun aus ihm abermals Mangansulfat, während ein braunes Oxyd zurückblieb, mit welchem aus HCl Chlor entwickelt werden konnte. Die Mangansulfatlösung wurde mit Kochsalz vermischt und durch Auskrystallisiren Natriumsulfat erhalten. — Statt des Manganchlorürs kann auch Eisenchlorür mit ähnlichem Erfolg angewandt werden.

Die Selbstentzündung gefällten Schwefelmangans, welche de Clermont und Guiot beobachtet haben (s. a. f. S.), sei dem Vf. schon seit 1869 bekannt, aber er habe keine Publikation darüber verfasst.

Darstellung reinen Manganchlorürs aus Rückständen der Chlorbereitung. Es werden Eisen und Nickel mit Zink gefällt; dann zur Entfernung von Zink, Blei und Kupfer H^2S in die essigsaure Lösung geleitet, im Filtrat Mangan und Kobalt mit $(NH^4)^2S$ gefällt und das Mangansulfür in HCl gelöst. (A. Pizzi[2]).

Mangansuperoxyd und Ammoniumnitrat. Mangansuperoxyd wirkt nach J. W. Gatehouse[3]) beim Erhitzen mit Ammoniumnitrat selbst unter Erglühen lebhaft ein, wobei Dämpfe von Stickstoffdioxyd entweichen. Die Zersetzung findet bei gleichen Gewichten beider Materialien zwischen 360 und 390° Fahrenheit nach folgender Gleichung statt: $MnO^2 + 4NH^4NO^3 = MnN^2O^6 + 8H^2O + 6N$. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich das salpetersaure Mangan unter Entwicklung rother Dämpfe.

Manganigsaure Salze. Al. Gorgeu[4]) hatte schon früher[5]) angegeben, dass Manganhyperoxydhydrat die verdünnten Lösungen von Natrium- oder Kaliumcarbonat zersetzt und je nach der Art des Verfahrens bis $^1/_4$ des Aequivalents der Base aufnimmt, um ein wirkliches saures Manganit zu bilden. Weldon dagegen hatte ein Manganit mit gleichen Aequivalenten der Basis und der manganigen Säure erhalten, was den erstgenannten Autor veranlasste, die Sättigungscapacität der Säure genauer zu studiren.

Aus einer Lösung von krystallisirtem Kaliummanganat schied

1) Ch. News **36,** 113.
2) Gazz. chim. it. **7,** 111.
3) Ch. News **35,** 118.
4) Ann. chim. phys. [3], **66,** 153.
5) Compt. rend. **84,** 177.

sich ein der Formel $K^2O \cdot 5MnO^2$ nahezu entsprechender Niederschlag aus; indess zeigte es sich bei weiterer Auswaschung, dass die gesättigten Alkalimanganite durch Wasser zersetzt werden; ebenso verhielten sich die Salze des Calciums und des Bariums. Der aus einem Manganoxydulsalz und carbonatfreier Kalilauge erhaltene und längere Zeit der Luft ausgesetzte Niederschlag war kalifrei und zerfiel durch Salpetersäure in sich lösendes Manganoxydul und in unlösliches schwarzes Superoxydhydrat, welches $^1/_3$ des Mangans enthielt. Das mit Kalilauge erhaltene Product ergab auch bezüglich seines Sauerstoffgehalts, dass es mit dem rothen $MnO^2 \cdot 2MnO$ nahe übereinstimmt und also ein zweibasisches manganigsaures Manganoxydul darstellt. Mit Kali dargestellt ist die Verbindung amorph; mit Ammoniak aber krystallinisch und hellchokoladefarben.

Mangansulfide. Ph. de Clermont und H. Guiot[1]) fanden, dass fleischrothes Schwefelmangan beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr noch nicht bei 250° verändert wird, dagegen bei 305° bei Gegenwart von wenig Wasser in das grüne Sulfür übergeht. Wird Ammoniak dem Wasser beigefügt, so tritt schon bei 220° die Umwandlung ein. Muck hatte bei 150° nicht diesen Erfolg gehabt. Kali bleibt ohne äussere Wirkung, beim Erhitzen mit Chlorkalium auf 200° ward das rothe Mangansulfür grauweiss. Entgegen der Angabe Muck's wird es aber beim Erhitzen mit Schwefelwasserstoff in geschlossener Röhre bei 220° grün; Kaliumsulfhydrat verwandelt es bei 200° in zugeschmolzener Röhre in eine violette Substanz, während ein Gemenge von Ammoniumsulfhydrat und Alkalisulfid ein grünes Product liefert. Gefälltes Mangancarbonat wird (Muck's Angabe entgegen) durch Kochen mit Ammoniumsulfhydrat grün auch in offenem Gefäss; bei 200° ist die Umwandlung vollständig.

Ein Kohlensäure- oder Ammoniakstrom verwandelt das röthliche Sulfür bei der Hitze der Bunsen'schen Flamme in grünes. Geuther hatte beobachtet, dass die Umwandlung in Grün auch durch Gefrierenlassen erzielt wurde; ebenso wie Muck konnten auch die Vff. selbst bei −15° dies nicht bestätigt finden. Der Ansicht, dass das grüne Sulfür ein Oxysulfür sei, steht die Beobachtung entgegen, dass die Umwandlung auch bei Abschluss von Luft durch Ammoniumhydrosulfid erfolgt.

Das bei 105° im Wasserstoffstrom getrocknete grüne Sulfür ist wasserfrei, das bei 105° auf gleiche Weise getrocknete röthliche Sulfür enthält 9 Proc. Wasser. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, verlor das grüne Sulfür 13,39 Proc., das röthliche aber 18,84 Proc.

---

1) Ann. chim. phys. [5], **12,** 111. Compt. rend. **84,** 653. Bull. soc. **27,** 353.

Wasser. Auch hinsichtlich der Löslichkeit in Salmiak unterscheiden sich beide Verbindungen, indem das röthliche bei 12° etwa 5 mal mehr löslich ist, wie das grüne. In feuchtem Zustand zusammengepresst oxydiren sich beide Sulfüre nach kurzer Zeit unter Erwärmung; sie scheinen als isomere Modifikationen des MnS mit verschiedenem Wassergehalt betrachtet werden zu müssen. Es ist dem Vf. übrigens nicht gelungen, das grüne Sulfid in das fleischrothe überzuführen.

Die leichte Oxydirbarkeit des fleischfarbenen Schwefelmangans lässt sich nach Ph. de Clermont und H. Guiot[1]) dadurch charakterisiren, dass man den auf dem Filter gut ausgewaschenen Niederschlag sammt dem fest zwischen Fliesspapier zusammengepressten Filter über Schwefelsäure im Vacuum trocknet und nach drei Tagen Luft eintreten lässt. Das Sulfid erglüht und entzündet das Papier. Andere leicht oxydirbare Schwefelmetalle zeigten diese Erscheinung nicht. Wird das frisch gefällte fleischfarbene Mangansulfür längere Zeit mit Ammoniumchlorid oder -tartrat gekocht, so verliert es seine leichte Oxydirbarkeit und kann sogar getrocknet werden ohne sich zu verändern.

Mangansulfid und Wasser. Im Anschluss an die Versuche über die Zersetzung des Schwefelmangans beim Kochen mit Salmiaklösung beobachteten Ph. de Clermont und H. Guiot[2]), dass schon durch blosses Kochen mit Wasser eine Zersetzung des MnS eintritt und dabei Schwefelwasserstoff entwickelt wird. Ebenso verhält sich Schwefeleisen, Antimontri- und pentasulfid; Schwefelsilber und Schwefelblei zeigen nur geringe Zersetzung.

Manganphosphate. Gelegentlich einiger die Löslichkeit von Mineralien in syrupdicker Phosphorsäure betreffenden Versuche beobachtete H. Laspeyres[3]), dass die Lösung des beim Auflösen von Braunstein (oder einem Manganosalz mit Salpetersäure) in syrupdicker Phosphorsäure bei 100—110° entstehenden, dunkelvioletten Syrups beim Erhitzen im Wasserbad sich allmählig entfärbt und ein Phosphat abscheidet, welches hellgrünlichgrau gefärbt ist. Dieses Phosphat entwickelt mit conc. heisser Salzsäure Chlor und löst sich in syrupdicker Phosphorsäure zu einer amethystfarbigen Flüssigkeit, welche bei 100—110° rothblaue Krystalle abscheidet. Wird die Flüssigkeit zur Rothgluth erhitzt, so erhält man ein honiggelbes Glas, das sich leicht in Wasser löst; verjagt man aber alle überschüssige Phosphorsäure der gelben Schmelze, so bleiben feuerbeständige graue Krystallnadeln zurück, welche nur Mangan und Phosphorsäure enthalten. Die Untersuchung der erwähnten Phosphate will der Vf. Anderen überlassen.

1) Compt. rend. **85**, 73. Bull. soc. chim. **28**, 55.
2) Compt. rend. **85**, 404.
3) J. pr. Ch. **15**, 320.

Kaliumpermanganat. Die Anwendung des Absorptionsspectrums einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung bei analytischen Arbeiten besprach Ernst Brücke[1]). Um in einer Eisenoxydsalzlösung eine geringe Beimischung von Oxydul zu bestimmen, wäre Permanganat aus einer Bürette zuzufügen, bis die in einem mit ebenen Wänden versehenen Glas befindliche Flüssigkeit durch ein kleines Handspectroscop à vision direct gerade die intensivsten Absorptionsstreifen erkennen lässt; ein Ueberschuss an Permanganat kann auf dieselbe Weise durch Eisenoxydullösung zurücktitrirt werden, während ohne Spectroscop die Anwesenheit von Permanganat an der braungelben Farbe der Flüssigkeit nicht zu erkennen ist.

Auch eine von Hempel angegebene, von Mohr kritisirte Methode, gebundenes Jod durch übermangansaures Kalium zu titriren, lässt sich vielleicht mit Hülfe des Spectroscops brauchbar machen.

Die rothe Farbe anwesender Kobaltoxydulsalze verhindert das directe Titriren des Eisens mit Chamaeleon nicht, wenn man solange von letzterem zufügt, bis in der verdünnten Flüssigkeit die Absorptionsstreifen erscheinen.

Eine Reihe von Manganerzen der Bukowina wurde von Th. Morawski und Joh. Stingl[2]) analysirt. Die untersuchten Proben gehören zur Klasse der Psilomelane, und die Zahlenresultate schliessen sich zum Theil sehr gut der von Laspeyres aufgestellten Formel: H^4MnO^5 an; diese könnte noch verallgemeinert werden zu $\overset{II}{R}{}^3O^5$.

Die Vff. theilen ferner vorläufig mit, dass durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Rhodankalium oder auf Weingeist ohne Säurezusatz ein Kalium enthaltender Niederschlag gebildet wird, der in einem solchen Verhältniss Chlor zu entwickeln vermag, wie es den Psilomelanen zukommt, sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löst und nicht mit der von Rammelsberg dargestellten Verbindung $K^2Mn^5O^{11}$ identisch ist.

In Form stalaktitischer Knollen kommt Mangansulfat, $MnSO^4 + H^2O$, in bedeutender Menge bei Felsöbanya vor. J. v. Schröckinger[3]) nennt das Mineral Szmikit.

Chrom. Zur Bestimmung des Chroms im Chromeisenstein schlägt Sergius Kern[4]) vor, denselben mit $KHSO^4$ zu schmelzen, die gepulverte Masse in Salpetersäure bei gleichzeitigem Zusatz von etwas Kaliumchlorat aufzulösen und dann zu filtriren. Aus dem

1) Z, anal. Ch. **16,** 231. C. Bl. 1877, 139. Wien. Ber. **74,** III, 428.
2) J. pr. Ch. **15,** 228.
3) Groth's Zeitschr. **1,** 528.
4) Ch. News **35,** 107.

Filtrat wird Eisen und Chrom durch Ammoniumhydrosulfid NH^4HS niedergeschlagen und der Niederschlag geglüht. Beim Ausziehen des Eisens mit conc. HCl bleibt unlösliches Chromoxyd zurück, welches direct gewogen werden kann. Einige Belege für die Uebereinstimmung der Resultate mit denjenigen der Titration nach Clark sind angeführt.

A. Christomanos[1]) prüfte die meisten Angaben über die Analyse des Chromeisensteins, fand aber, dass die Methoden von Rivot, Brunner, Blodget, Britton und Philipp nicht einmal annäherungsweis genaue Resultate geben.

Empfehlenswerth sei die zuerst von Péligot und Cloûet vorgeschlagene Methode (Schmelzung mit Soda), welche Vf. so modificirt, dass sie ganz genaue Resultate gibt und sich in einem Tage ausführen lässt.

Zur alleinigen Bestimmung des Chromoxydgehalts für technische Zwecke bewirkt Vf. die Aufschliessung des Chromits durch einstündiges Glühen mit Aetznatron und gebrannter Magnesia.

Die Bestimmung der auf eine der erwähnten Methoden erhaltenen gelben, chromsäurehaltigen Lösung lässt sich am besten durch Zusatz überschüssiger Ferrosulfatlösung von bekanntem Gehalt und Zurücktitriren mit Kaliumpermanganat ausführen, wofür mehrere kleine Abänderungen des Verfahrens angegeben werden.

In einer weiteren Mittheilung gibt Vf.[2]) die Analysen von 52 Chromeisensteinen aus Griechenland und Kleinasien und discutirt die aus den Analysen hervorgehenden Atomverhältnisse zwischen Eisen, Chrom und Sauerstoff. Das Verhältniss der gesammten Metallatome zum Sauerstoff ergibt sich aus allen Analysen als R^3O^4, indess dürfte die Annahme, diese Formel als Constitutionsausdruck aufzufassen (wobei Mg, Ca und Al das zweiwerthige Eisen und das sechswerthige Chromdoppelatom substituirend gedacht werden müssen), doch zu gewagt sein.

Eisen und Chrom lassen sich nach Alfred Ditte[3]) ebenso trennen, wie Deville für Eisen und Aluminium angegeben hatte. Die geglühten und gewogenen Oxyde werden in einem Porzellanschiffchen in einer Porzellanröhre zunächst im Wasserstoffstrom geglüht, wodurch Eisenoxydul entsteht, welches durch Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas verflüchtigt wird. Nach dem Abkühlen im Wasserstoffstrom ist das das Chromoxyd enthaltende Schiffchen wiederum zu wägen.

Uran und Eisen lassen sich in ähnlicher Weise trennen, wobei

---

1) Berl. Ber. **10,** 10.
2) Berl. Ber. **10,** 343.
3) Ann. chim. phys. [5]. **12,** 135.

der durch NH^3 in der gemeinschaftlichen Lösung erzeugte Niederschlag benützt wird. Der geglühte, nicht gewogene Niederschlag wird zuerst in H geglüht und dann der Nachen sammt Inhalt gewogen; hierauf erhitzt man in HCl-Gas und wiegt dann das zurückbleibende Uranoxydul UO.

Uran und Chrom trennt man durch Glühen der Oxyde im Wasserstoffstrom, wobei die Uranoxyde zu Uranoxydul reducirt werden, welches nach dem Wägen des Nachens mittelst reiner Salpetersäure ausgezogen wird, während Chromoxyd ungelöst zurückbleibt.

Eisen, Chrom und Uran sind in der Weise zu trennen, dass man die Sesquioxyde zunächst in H glüht, dann das Eisen durch HCl-Gas verflüchtigt, den Nachen im Wasserstoffstrom erkalten lässt und das UO und Cr^2O^3 zusammen wiegt. Aus diesem Gemenge wird das UO mittelst Salpetersäure ausgezogen und so schliesslich Cr^2O^3 für sich erhalten. Analytische Belege sind dieser Abhandlung für alle 4 Methoden beigegeben.

Chromite. »Eisenchromit« auch »fer chromé« genannt, $FeOCr^2O^3$, erhielt Ebelmen [1]) durch mehrtägiges Schmelzen von Eisenoxyd und Chromoxyd mit Borsäure in krystallisirtem Zustand und in analoger Weise auch Chromite des Mangans, Magnesiums und Zinks. Nach Gerber [2]) sind dieselben Verbindungen aber viel leichter durch Glühen von Kaliumbichromat mit dem wasserfreien Chlorid des betreffenden Metalls zu erhalten nach der Gleichung

$$\overset{II}{M}Cl^2 + K^2Cr^2O^7 = 2KCl + \overset{II}{M}OCr^2O^3 + 3O.$$

Die Schmelze wird mit siedendem Wasser und mit Salzsäure behandelt. Persoz [3]) hat übrigens diese Reaction bereits mit Kupfersalzen ausgeführt. Gerber erhielt die Verbindungen $CaOCr^2O^3$ und $BaOCr^2O^3$ als grüne krystallinische Pulver, $MgOCr^2O^3$ ist schmutziggelb und amorph, $ZnOCr^2O^3$ ist braun, $FeOCr^2O^3$ bildet schwarze Krystalle und $CuOCr^2O^3$ erscheint als schwarzes krystallinisches Pulver.

Diese Producte wurden analysirt; nicht näher untersucht hat Vf. das mit $SnCl^2$ entstehende graugrüne Product, die mit $PbCl^2$ erhaltene grüne krystallinische Masse und eine gleichfalls krystallinische aber schwarze Manganverbindung. Vf. will seine Untersuchung auch auf das Verhalten des Kaliumpermanganats zu anderen Metallchloriden ausdehnen.

Chromsulfat. Das einzige seither bekannte krystallinische Chromsulfat ist das von Schröter beschriebene Salz $Cr^2(SO^4)^3 + 15H^2O$. Es schien A. Etard [4]) auffallend, dass der Wassergehalt nicht ebenso wie beim Aluminiumsulfat 18 Moleküle beträgt und er stellte daher Versuche an, ein solches Salz zu erhalten. In

1) Ann. chim. phys. [3], **33**, 9 u. 45.
2) Bull. soc. chim. **27**, 435.
3) Repertoire de chim. pur 1861.
4) Compt. rend. **84**, 1089.

der That erhielt er dasselbe, als Aetherdämpfe in eine Lösung von 100 Thln. CrO^3 in 150 Thln. H^2SO^4 und 225 Thln. Wasser geleitet wurden. Es schieden sich bald violette Krystallblätter aus, welche an der Luft getrocknet 18 Mol. H^2O enthielten; bei 100° getrocknet treten 12 Mol. Wasser aus, und die im grün gewordenen Salz zurückbleibenden 6 Mol. werden durch Glühhitze ausgetrieben. Demnach ist das beschriebene Sulfat als $Cr^2(SO^4)^3 \cdot 6H^2O + 12aq$ aufzufassen. Hieraus ergibt sich als Grund der Verschiedenheit des violetten und des grünen Chromsulfats: der Unterschied im Wassergehalt. Als weitere Bestätigung ist hierfür der Umstand hervorzuheben, dass das violette Salz im gepulverten Zustand durch wasserentziehende Stoffe, wie Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure und Phosphorchlorür grün wird. Auffallend ist das Verhalten der rauchenden Salpetersäure, da das gewöhnliche Hydrat die meisten grünen Salze in violette überführt. Violettes Chromphosphat $Cr^2(PO^4)^2 + 12H^2O$ geht bei 100° ebenfalls in ein grünes, wasserärmeres Salz über von der Formel $Cr^2(PO^4)^2 + 5H^2O$, und ist daher als $Cr^2(PO^4)^2 \cdot 5H^2O + 7aq$ aufzufassen.

Kaliumsulfate des Chroms und Eisens. Durch kurzes Glühen eines Gemisches aus wasserfreiem Chromchlorid mit geschmolzenem Kaliumhydrosulfat bildet sich nach der Gleichung: $6KHSO^4 + Cr^2Cl^6 = Cr^2(SO^4K)^6 + 6HCl$ ein eigenthümliches Doppelsalz, welches nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser in Form gelbgrüner Krystallnadeln zurückbleibt. Es kann als Cr^2Cl^6 betrachtet werden, in welchem das Chlor durch den monovalenten Rest KSO^4 ersetzt ist. Da das Kaliumbisulfat also wie eine wirkliche einbasische Säure fungirt (ebenso im ätherschwefelsauren Kalium etc. Ref.), so bezeichnet Vf. das erwähnte Salz als Kalisulfat des Chroms. In analoger Weise lässt sich ein Natronsulfat darstellen, $Cr^2(SO^4Na)^6$, welches ein unlösliches krystallinisches Pulver darstellt. Ein Kalisulfat des Eisens $Fe^2(SO^4K)^6$ wurde aus wasserfreiem Eisenchlorid und Kaliumbisulfat durch Zusammenschmelzen dargestellt, es ist weiss, unlöslich und durch Wasser zersetzbar. Vf. beabsichtigt eingehender diese Körper zu untersuchen.

Chromsäure. Die Bestimmung der Chromsäure führen Ferd. Jean und H. Pellet[1]) indirect durch Titration aus, indem sie die neutralisirte Lösung des Alkalichromats mit Barytwasser fällen, Kohlensäure einleiten und Kochen um die Lösung von Baryt zu befreien und nun das durch den Baryt abgeschiedene Alkali mit Schwefelsäure titriren und aus dem Alkali die Chromsäure berechnen. (Es sind blos 2 Bestimmungen als Belege angegeben, welche nur mittelmässig harmoniren. Ref.)

1) Bull. soc. chim. **27**, 200.

C. W. Hinman[1]) fügt zu den vielen auf Anwendung von chromsaurem Kalium beruhenden Titrirmethoden mehrere weitere Vorschläge, welche die Thatsache zur Grundlage haben, dass chromsaure Salze aus Jodkalium Jod frei machen. Normalchromsäurelösung wird auf Zinnchlorürlösung gestellt, indem zu einem genau gemessenen Volum derselben Zinnchlorür und Salzsäure zugefügt wird bis die Farbe fast rein grün erscheint. Jodkaliumstärkekleister wird sodann zugesetzt und Zinnchlorür einlaufen lassen, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Blei, Baryum und Wismuth werden bestimmt, indem dieselben durch Chromsäureüberschuss gefällt werden, Baryt aus ammoniakalischer, Blei und Wismuth aus essigsaurer Lösung. Der Ueberschuss wird dann mittelst $SnCl^2$ titrirt. Arsenige oder Antimonige Säure lassen sich auch ganz genau auf diese Weise titriren.

Kalium-Ammoniumchromat. A. Etard[2]) fand, dass beim Kochen der Lösung aus 1 Mol. neutralem Kaliumchromat mit 1 Mol. Ammoniumchlorid oder -sulfat Ammoniak entweicht und Kaliumbichromat neben KCl oder K^2SO^4 gebildet wird. Aus der gemischten Lösung von neutralem Kaliumchromat und Salmiak, aus welcher noch kein Ammoniak entwichen war, konnte durch Abkühlung das Salz $CrO^2\begin{cases}OK\\ONH^4\end{cases} + H^2O$ in gelben Nadeln erhalten werden. Dieses Salz wurde auch direct aus Kaliumbichromat und kalter Ammoniaklösung gewonnen. Seine Krystallform ist orthorhombisch und es enthält 1 Mol. H^2O. Beim Erhitzen tritt Wasser und schliesslich alles Ammoniak aus und es hinterbleibt braunes chromsaures Chromoxyd.

Durch Zusammenkrystallisiren von neutralem Kaliumchromat und Magnesiumsulfat wurden gelbe klinorhombische Krystalle des Doppelsalzes $(SO^4Mg)^2 \cdot CrO^4K^2 \cdot 4H^2O + 5aq$ erhalten.

Chromroth. Wenn Chromgelb mit Kalilauge zu einem Brei angerührt und ein Stück festes Aetzkali hineingelegt wird, so beobachtet man nach Max Rosenfeld[3]) nach einigen Stunden die Ausscheidung von gelben prismatischen Kryställchen und goldglänzenden Schüppchen. Erstere bestehen aus normalem Kaliumchromat, letztere aus Bleioxyd. Bei Behandlung mit Wasser verwandelt sich die Masse sogleich in ein ziegelrothes Gemisch aus Chromgelb und Chromroth. Mit Hülfe von absolutem Alkohol kann jedoch zunächst das überschüssige Aetzkali und dann durch wenig Wasser das Ka-

---

1) Sill. Americ. J. [3], **14**, 6.
2) Compt. rend. **85**, 442.
3) J. pr. Ch. **15**, 239.

liumchromat entfernt werden. Das zurückbleibende Bleioxyd bildet schöne goldgelbe Flitter, die beim Erhitzen kupferroth werden.

Das beschriebene Verhalten des Bleioxyds zu normalem Kaliumchromat führte zu der Beobachtung, dass diese beiden Substanzen im Molekülverhältniss $2PbO : K^2CrO^4$ mit wenig Wasser vermischt bald in Chromroth übergehen; Erhitzen des Gemenges und übergiessen mit warmem Wasser beschleunigt die Reaction. Wird Kaliumchromat im Ueberschuss angewandt, so bildet sich Chromgelb.

Uran. Die Gewinnung des Urans aus den Rückständen von Phosphorsäurebestimmungen empfiehlt F. Strohmer[1]) in folgender Weise auszuführen. Die getrocknete und gepulverte Masse wird mit der 4fachen Menge Kalium-Natriumcarbonat und etwas Holzkohle etwa eine halbe Stunde lang am besten im Eisentiegel geschmolzen, dann die Schmelze mit Wasser ausgekocht und der Rückstand in salpetersäurehaltiger Salzsäure gelöst. Aus der Lösung fällt man durch überschüssiges Ammoniak alles Uran als Uranoxyd-Ammoniak und das Eisen als Hydroxyd, wäscht den Niederschlag aus und extrahirt das Uran durch eine gesättigte Lösung von Ammoniumcarbonat. Diese Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert und hierauf das Uran abermals mit Ammoniak gefällt. Das Uranoxyd-Ammoniak ist nun nach dem Auswaschen in Essigsäure zu lösen und kann direct zur Titrestellung verwendet werden. Die Lösung des Urans in Ammoniumcarbonat lässt sich auch so verarbeiten, dass man sie eindampft und den Rückstand glüht, wobei grünes Uranoxyduloxyd U^3O^4 erhalten wird, welches nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure in Königswasser gelöst wird. Durch Fällen mit Ammoniak und Lösen des ausgewaschenen Niederschlags in Essigsäure lässt sich ein fast chemisch reines Uranoxydacetat herstellen.

Trennung von Uran, Eisen und Chrom siehe bei Chrom.

Ferrocyanuran soll sich nach Sergius Kern[2]) mittelst Salzsäure leicht von dem ihm ähnlichen Ferrocyankupfer unterscheiden lassen, da ersteres löslich, letzteres in Salzsäure unlöslich sei. Vf. glaubt, dass sich eine Trennungsmethode auf diese Reaction gründen lasse. Die Lösung von Ferrocyanüren in Salzsäure nehme beim Kochen mit etwas Salpetersäure eine grüne Färbung an, was als Reaction auf Uran empfohlen wird. H. Fresenius[3]) fügt diesen Angaben bei, dass die Lösung reinen Ferrocyanurans in Salzsäure durch Salpetersäure nicht grün wird und Kern's irrige

1) Dingl. pol. J. **225**, 561. Ch. 1876, 86.

2) Ch. News **33**, 5. Jahresber. f. r.

3) Z. anal. Ch. **16**, 238.

Angabe auf der Anwendung unvollständig ausgewaschenen, Ferrocyankalium enthaltenden Präparats beruht. Die Unlöslichkeit des Ferrocyankupfers in Salzsäure könne nur bei schwachem Erwärmen beobachtet werden, beim Kochen wird auch Kupfer gelöst. F. fügt bei, dass Ferrocyankupfer sich in kohlensaurem Ammonium beim Erwärmen zu einer blauen, Ferrocyanuran aber zu einer schwach gelben Flüssigkeit löse.

Uranocircit (gelber Uranglimmer) von Falkenstein im Voigtland wurde früher für Calcium-Uran-Phosphat gehalten; nach einer im Laboratorium Clemens Winkler's [1]) von Max Georgi gemachten Beobachtung enthält das Mineral jedoch kein Calcium, sondern Baryum. Die Analysen entsprechen dem Molekülverhältniss: $BaO:2U^2O^3:P^2O^5:8H^2O$.

Gold. Chlorwasserstoffsaures Goldchlorid hat nach R. Weber die Formel $AuCl^4H+3H^2O$; Julius Thomsen [2]) gelangte indess durch neuere Untersuchung verschiedener Präparate zur Formel $AuCl^4H+4H^2O$.

Goldsulfid, Zersetzung durch Quecksilber siehe bei Schwefelsilber.

Zinn. Bestimmung desselben. Während Löwenthal und Weil Verfahren angaben, Eisenchlorid und Kupferchlorid mittelst Zinnchlorür zu titriren, verwenden H. Pellet und A. Allart [3]) umgekehrt zur Bestimmung des Zinn's titrirte Eisen oder Kupferchloridlösungen. Die von Eisen, Kupfer und Antimon und Salpetersäure freie Zinnlösung wird mit Salzsäure und Zink reducirt, wobei das anfänglich niedergeschlagene Zinn sich wieder zu Chlorür völlig gelöst haben muss; dann fügt man zu der kochenden Flüssigkeit so lange Eisenchlorid resp. Kupferchlorid, bis eine Färbung der Lösung zu beobachten ist. Um sicher zu sein, dass der richtige Punkt nicht überschritten ist, prüft man mit einigen Tropfen Zinnchlorür. (Man würde besser einen Ueberschuss von Eisenchlorid zufügen und das entstandene Eisenchlorür mit Chamäleon titriren. S. Fresenius, Quantit. Analyse. Ref.)

Ueber einen Fall von Disaggregation des Zinns wird vom Feuerwerkslaboratorium in Spandau berichtet [4]). Eine grössere Quantität (295 Kgr.) Zinnblech bekam blätterige Austreibungen und zerbröckelte an denselben in kleine Stückchen. Aehnlich, nur schwächer, litten später grössere Quantitäten (1950 Kgr.) Billeter Zinnblöcke. Die Lagerräume waren durchaus trocken; das Zinn enthielt nur Spuren fremder Metalle, keinen Schwefel und Phosphor, auch kein Zinnoxyd.

1) J. pr. Ch. **16**, 91.
2) Berl. Ber. **10**, 1633.
3) Bull. soc. chim. **27**, 438.
4) Pogg. Ann. [2], **2**, 304. S. auch Liebig, Jahresber. f. 1872, 256.

Nach den Angaben von Petri lässt sich das Zinn leichter pulverisiren als Zinnfeile aus unverändertem Zinn und entwickelt mit Säure schneller Wasserstoff. Innerhalb der Lagerungszeit war ein strenger Winter nicht eingetreten, auch dauerte die Disaggregation fort. Es scheinen nach allen diesen Beobachtungen wohl die wiederholten kleinen Erschütterungen, vereint mit öfteren stärkeren Temperaturwechseln, z. B. bedeutenden Abkühlungen, bei dieser Disaggregation wesentlich mitzuwirken.

Zum Titriren des Zinnsalzes haben Friedrich Goppelsröder und W. Trechsel[1]) zwei Methoden angegeben. Bei der Einen fügt man zur heissen Lösung einer bestimmten Menge von Kaliumbichromat zuerst Salzsäure und dann das Zinnsalz, erhitzt und leitet das Chlor in Jodkalium. Das mittelst Natriumhyposulfit titrirte, ausgeschiedene Jod entspricht der Menge des vom Zinnsalz nicht reducirten Bichromats. Auch metallisches Zinn kann in solcher Weise geprüft werden, nur muss die Chromatlösung sehr concentrirt sein, so dass kein Wasserstoff entweicht, das Zinn geht dabei in $SnCl^4$ über.

Bei einer anderen Methode löst man das Zinnsalz unter Zusatz einer bekannten Bichromatmenge in Salzsäure, fügt nach beendigter Einwirkung KJ im Ueberschuss zu, lässt 5 Minuten stehen und titrirt das ausgeschiedene Jod direct mit Hyposulfit. Die ganze Operation geschieht in der Kälte.

Phosphorzinn. S. Natanson und G. Vortmann[2]) prüften die seither bekannt gewordenen Darstellungsweisen des Phosphorzinns. Durch Erhitzen eines Gemenges von 3 Thln. glasiger Phosphorsäure mit 1 Thl. Kohle und 6 Thln. Zinn wurde ein silberweisses Product mit blättrigem Bruch gewonnen, welches 1,5 resp. 1,3 Proc. Phosphor enthielt. Spec. Gew. 6,793. Wurde diese Verbindung mit Salpetersäure erhitzt, dann bis zur Klärung mit Salpetersäure versetzt und längere Zeit erwärmt, so hinterblieb ein aus gelb metallischglänzenden Blättchen bestehender Rückstand, welcher 74,9 resp. 75,0 Proc. Sn enthielt. Durch Zusammenschmelzen von Zinn mit glasiger Phosphorsäure wurde ein nur 0,74 resp. 0,82 Proc. P haltiges Product erzielt. Durch Ueberleiten von Phosphordampf im Wasserstoffstrom über geschmolzenes Zinn ergab sich ein Phosphorzinn mit 2,8 Proc. P. Die im Handel vorkommenden Sorten (J. Ravené & Söhne in Mariaschein in Böhmen), welche 5 Proc. P resp. 2,5 Proc. P enthalten sollen, ergaben bei der Analyse einen Zinngehalt von 95,0 resp. 98,9.

Titan. Chloride, Aethyl- und Phosphorsäurever-

---

1) Z. anal. Ch. **16**, 364. 2) Berl. Ber. **10**, 1459.

bindungen. Das von Tuttschero aus PCl^5 und Titansäure erhaltene Doppelchlorür $TiCl^4 \cdot PCl^5$ bildet sich nach E. Wehrlin und E. Giraud[1]) auch, wenn gleiche Molecüle von Titanchlorid und phosphoriger Säure in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt werden. Ebenso lässt sich das von Weber aus Phosphoroxychlorür und Titanchlorid erhaltene Doppelchlorid $TiCl^4 \cdot POCl^3$ aus PCl^5 und Titansäure gewinnen, wenn man 1 Mol. der letzteren mit 2 Mol. PCl^5 reagiren lässt. Die so erhaltene Verbindung krystallisirt sehr leicht, schmilzt bei 110° und siedet bei 140°. Wirft man die erwähnten Doppelchloride in kleinen Portionen in absoluten Methyl- oder Aethyl-Alkohol, so findet lebhafte Reaction statt und nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleiben gummiartige Massen, die im Vacuum getrocknet wurden und die Formel: $TiCl(C^2H^5O)^3 \cdot PO^4H^3$ resp. $TiCl(CH^3O)^3PO^4H^3$ besitzen. Durch Wasser zersetzt entsteht die in Wasser und Aether unlösliche, aber in Alkohol lösliche Verbindung $TiO(C^2H^5O)^2 \cdot PO^4H^3$. Wird der erstgenannte Körper $TiCl(C^2H^5O)^3 \cdot PO^4H^3$ erhitzt, so entweicht zunächst Chloräthyl, dann gewöhnlicher Aether und es hinterbleibt eine Verbindung von Titansäure-Anhydrid mit Phosphorsäure $TiO^2 \cdot PO^4H^3$.

Wird Titanchlorid allein und in der Kälte mit Alkohol zusammengebracht, so verliert es nur 2 Atome Chlor und es resultirt die Verbindung $TiCl^2(C^2H^5O)^2$.

Weiterhin theilen die Vff. noch mit, dass bei mehrstündigem Glühen von Kaliumfluortitanat mit gleichviel Eisenfeile ein Regulus von schönem Bruch erhalten wird, welcher aus Titan und Eisen besteht, welch letzteres das freiwerdende Titan an sich zieht. Da das Eisen leicht durch Salzsäure entfernt werden kann, so lässt sich auf diese Weise leicht Titan gewinnen.

Zirkonium. Die Farbe des Zirkons rührt nach Giorgio Spezia[2]) nicht von organischen Stoffen, sondern von Eisen her, welches sich reducirt oder oxydirt je nach der Natur der zum Erhitzen des Zirkons dienenden Flamme; viel rascher erfolgt die Farbenänderung beim Erhitzen im Sauerstoff oder Kohlenoxydstrom, so dass man nach Belieben den Zirkon dunkler färben oder fast ganz entfärben kann.

Cyrtolith von Ytterby; kleine, wahrscheinlich tetragonale Krystalle, auf Platten von schwarzem Glimmer aufgewachsen, enthält 41,78 Zirkonerde (etwas thonerdehaltig), 27,66 SiO^2, 8,49 Erbin- und Yttererde, 3,98 Ceroxyde, 5,06 CaO, 1,10 MgO, Spur FeO und 12,07 H^2O. (A. E. Nordenskiöld[3]).)

1) Compt. rend. **85**, 288.
2) Groth's Zeitschr. **1**, 399. Naturforscher 1877, 380.
3) Groth's Zeitschr. **1**, 384.

Platin. Die Gewinnung der Platinmetalle aus Scheiderückständen der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M. beschrieb Lud. Opificius[1]). Die Rückstände enthalten nebst Eisenchlorid einen Schlamm, in welchem sich viel Kupfer, ferner Platinmetalle, Chlorsilber, Antimon, Blei, Wismuth, Arsen, Zinn, Selen und vielleicht auch Tellur finden, welche Stoffe theils aus dem Scheidegut verschiedenster Art, theils aus den verwendeten Säuren herstammen. Dieser Schlamm wird durch eingelegtes Eisen reducirt und etwa nach jedem Vierteljahr verarbeitet, indem er mit Salzsäure enthaltendem Wasser ausgewaschen, dann getrocknet und mit Soda und Kohle geschmolzen wird. Die Schlacke enthält wesentlich Selennatrium neben Natriumsalzen. Die Metallkönige werden mit Königswasser behandelt, welches überschüssige Salzsäure enthält; hierbei lösen sich auch die Edelmetalle zum Theil, werden aber bei fortgesetzter Digestion durch das vorhandene metallische Kupfer wieder abgeschieden. In Lösung befindet sich dann vorwiegend Kupferchlorid und -chlorür. Der ausgelaugte Metallschlamm wird hierauf in Königswasser völlig gelöst und aus der Flüssigkeit das Antimon durch Wasser als Algarothpulver gefällt. Aus der decantirten und concentrirten Flüssigkeit wird das Gold neuerdings statt durch Eisenvitriol durch den galvanischen Strom ausgefällt, wobei der bei der Ausfällung des Golds durch Eisensalz eintretende Nachtheil der Anwesenheit grosser Mengen Eisen vermieden ist; aus der Lösung wird das Platin mit Salmiak gefällt und die Mutterlauge, die Palladium und Iridium enthält, nach geeigneter Anreicherung weiter verarbeitet. Dies geschieht am besten nach dem Auskrystallisirenlassen noch gelösten Platinsalmiaks durch Abscheiden des Palladiums als Palladiumsalmiak. Etwa vorhandenes Iridium wird gleichzeitig mit dem Platinsalmiak auskrystallisiren.

Zur Wiedergewinnung des Platins aus Chloroplatinaten empfiehlt E. Duvillier[2]) z. B. für 100 Gr. Kaliumchloroplatinat 50 Gr. trockenes Natriumformiat und 50 Cbcm. Natronlauge von 30° B mit 1 L. Wasser zum Sieden zu erhitzen und das Platinsalz langsam zuzufügen, wobei eine starke Kohlensäureentwickelung eintritt. Nach viertelstündigem Kochen ist alles Platin als Metallpulver abgeschieden, welches mit salzsäurehaltigem, kochendem Wasser gewaschen wird. Die rückständigen Lösungen von Kaliumbestimmungen werden vom Alkohol und Aether durch Destillation befreit, wobei schon Reduction beginnt; dann wird Natronlauge im Ueberschuss zugefügt, zum Sieden erhitzt und nun Natriumformiatlösung in kleinen

1) Dingl. pol. J. **224**, 414.
2) Compt. rend. **84**, 444. Ann. chim. phys. [5], **10**, 572.

Portionen zugegossen, worauf sich alles Platin als Metallpulver ausscheidet.

Platindrähte. Einer Notiz A. Gaiffe's [1]) zufolge brechen sehr dünne Platindrähte beim Passiren der Ziehlöcher desshalb so leicht, weil sich kleine Unreinlichkeiten hineinpressen; sorgt man dafür, dass der Draht zuvor sorgfältig gereinigt wird, so kann man Drähte von $^1/_{47}$ mm. oder noch kleinerem Durchmesser erzielen.

Oxydation von Platin durch Wasser siehe bei Silber.

Kaliumplatinchlorür erhält man nach Julius Thomsen [2]) durch Reduction des Kaliumplatinchlorids mit Kupferchlorür. Ersteres wird mit warmem Wasser zu einem Brei angerührt und feuchtes Kupferchlorür in solcher Menge zugefügt, dass noch ein wenig des Platinsalzes unreducirt suspendirt bleibt; das entstehende Kupferchlorid und das Kaliumplatinchlorür lösen sich auf. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das Doppelchlorür in rothen Krystallen aus, welche durch Absaugen und Umkrystallisiren vom Kupferchlorid befreit werden. Das in solcher Weise leicht zu erhaltende Kalium-Platinchlorür ist ein sehr geeignetes Material zur bequemen Darstellung des Chlorwasserstoffplatinchlorürs, indem man es mit salzsaurem Platinchlorid in der Siedhitze zersetzt; es bildet sich Kaliumplatinchlorid und Chlorwasserstoffplatinchlorür, welches aus der filtrirten Flüssigkeit auskrystallisirt. Auch Ammoniumplatinchlorür lässt sich leicht damit darstellen, indem man das Doppelchlorür mit concentrirter Platinchloridlösung zersetzt und die Lösung mit einer dem Kaliumplatinchlorür entsprechenden Gewichtsmenge Salmiak versetzt. Hierauf wird concentrirt, filtrirt und zur Krystallisation gebracht.

Platinhydroxydul. Die Angabe der Handbücher, dass Kaliumplatinchlorür durch Kali- und Natronlauge nicht zersetzt werde, ist unrichtig; sobald die theoretische Menge des Alkali's zugesetzt ist und die verdünnte Lösung zum Sieden erhitzt wird, scheidet sich alles Platin als Platinhydroxydul aus. Letzteres, ein schwarzes Pulver, löst sich auch leicht in Bromwasserstoffsäure bei gelindem Erwärmen auf, was ebenfalls mit den gewöhnlichen Angaben nicht übereinstimmt.

Kaliumplatinbromür, ein neues Doppelsalz, wird aus 1 Mol. Kaliumplatinchlorür und 4 Mol. Bromnatrium durch Umsetzung in fast schwarzen Krystallen gewonnen. Es ist wasserfrei und dem Doppelchlorür analog zusammengesetzt.

Natriumplatinbromid wird am bequemsten in folgender Weise dargestellt. Eine concentrirte Platinchloridlösung wird durch

1) Compt. rend. **85**, 625. 2) J. pr. Ch. **15**, 294.

6 Mol. Bromwasserstoffsäure in der Siedhitze zersetzt; dann entfernt man die gebildete Salzsäure durch Eindampfen. Hierauf wird etwas Wasser und 2 Mol. Bromnatrium zugefügt und zur Trockne abgedampft. Durch Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren ist das Salz (welches bekanntlich 6 Mol. Wasser enthält) zu reinigen.

Chloroplatinate. L. F. Nilson[1]) untersuchte einige Chloroplatinate, um die zur Aufstellung allgemeiner Gesetze über die Werthigkeit einiger Metallgruppen noch fehlenden Daten zu ergänzen. Beschrieben sind die Chlorplatinate: $Fe^2Cl^6 \cdot 2PtCl^4 + 21H^2O$; $Cr^2Cl^6 \cdot 2PtCl^4 + 21H^2O$; $Jn^2Cl^6 \cdot 5PtCl^4 + 36H^2O$; $SnCl^4 \cdot PtCl^4 + 12H^2O$ und $ZrOCl^2 \cdot PtCl^4 + 12H^2O$. Da auch das früher schon von Welkow beschriebene Aluminiumchloroplatinat eine dem Ferri- und Chromplatinat analoge Zusammensetzung bildet, so ist die gleichartige Valenz sowohl dieser Elemente (6werthigen Doppelatome), als auch der ebenfalls damit übereinstimmenden seltenen Erdmetalle Di, E, Ce, La anzunehmen; die Formeln, welche Cleve den Erdmetallsalzen gegeben hat, müssen also verdoppelt werden. Yttrium und Indium bilden Chlorplatinate, welche sich nicht obiger Reihe einordnen lassen.

Es existiren somit folgende drei Gruppen von Chlorplatinaten (nur Y und In bilden eine Ausnahme):

1. Chloroplatinate der ein- und zweiwerthigen Metalle nach den Formeln: $\overset{I}{2RCl} \cdot PtCl^4$ und $\overset{II}{R}Cl^2 \cdot PtCl^4$.

2. Chloroplatinate der sechswerthigen Biatome nach der Formel $\overset{VI}{R^2}Cl^6 \cdot 2PtCl^4$.

3. Chloroplatinate der vierwerthigen Metalle nach der Formel: $\overset{IV}{R}Cl^4 \cdot PtCl^4$.

Auch Chloroplatinite beschrieb L. F. Nilson[2]) in grosser Zahl. Das erforderliche Platindichlorid wurde durch Erhitzen der Platichlorosäure $2HCl \cdot PtCl^4 + 6H^2O$ auf 300° bis zur Erlangung des richtigen Gewichts und Auslaugen des grünen Products mit kochendem Wasser dargestellt. Die Lösung des Chlorürs in Salzsäure, die freie Platochlorosäure, welche von einem geringen Gehalt an Platichlorosäure nur auf Umwegen zu trennen ist, wurde mit Oxyden, Hydroxyden, Carbonaten oder Chloriden verschiedener Metalle gesättigt; durch Krystallisation erhielt Vf. die betreffenden Chloroplatinite. Beschrieben resp. analysirt wurden die Verbindungen $2KCl \cdot PtCl^2$; $2RbCl \cdot PtCl^2$; $2CsCl \cdot PtCl^2$; $2AmCl \cdot PtCl^2$; $2TlCl \cdot PtCl^2$; $2NaCl \cdot$

1) J. pr. Ch. **15**, 177. Bull. soc. chim. **27**, 208.

2) J. pr. Ch. **15**, 260. Bull. soc. chim. **27**, 210.

$PtCl^2 + 4H^2O$; $2LiCl \cdot PtCl^2 + 6H^2O$; $2AgCl \cdot PtCl^2$; $CaCl^2 \cdot PtCl^2 + 8H^2O$; $SrCl^2 \cdot PtCl^2 + 6H^2O$; $BaCl^2 \cdot PtCl^2 + 3H^2O$; $PbCl^2 \cdot PtCl^2$; $BeCl^2 \cdot PtCl^2 + 5H^2O$; $MgCl^2 \cdot PtCl^2 + 6H^2O$; $MnCl^2 \cdot PtCl^2 + 6H^2O$; $CoCl^2 \cdot PtCl^2 + 6H^2O$; $NiCl^2 \cdot PtCl^2 + 6H^2O$; $CuCl^2 \cdot PtCl^2 + 6H^2O$; $ZnCl^2 \cdot PtCl^2 + 6H^2O$; $FeCl^2 \cdot PtCl^2 + 7H^2O$; (Cadmiumchloroplatinit konnte nicht erhalten werden); $Al^2Cl^6 \cdot 2PtCl^2 + 21H^2O$; $Cr^2Cl^6 \cdot 3PtCl^2 + 18H^2O$; (Ferrichloroplatinit und Indiumchloroplatinit waren nicht zu gewinnen); $Y^2Cl^6 \cdot 3PtCl^2 + 24H^2O$; $Er^2Cl^6 \cdot 2PtCl^2 + 27H^2O$; $Er^2Cl^6 \cdot 3PtCl^2 + 24H^2O$; $Ce^2Cl^6 \cdot 4PtCl^2 + 21H^2O$; $La^2Cl^6 \cdot 3PtCl^2 + 18H^2O$; $La^2Cl^6 \cdot 3PtCl^2 + 27H^2O$; $Di^2Cl^6 \cdot 4PtCl^2 + 21H^2O$; $Di^2Cl^6 \cdot 3PtCl^2 + 18H^2O$; $2ThCl^4 \cdot 3PtCl^2 + 24H^2O$; $ZrOCl^2 \cdot PtCl^2 + 8H^2O$.

Die Platochlorosäure $2HCl \cdot PtCl^2$ kann nicht unzersetzt über eine gewisse Grenze concentrirt werden. Beim Eindampfen der aus dem Bariumsalz und Schwefelsäure erhaltenen Säure im Vacuum bis zu constantem Gewicht wurde die HCl ärmere Verbindung $HCl \cdot PtCl^2 + 2H^2O$ als dunkelbraune amorphe Masse erhalten. Bei 100° entweicht abermals HCl und Platindichlorid bleibt zurück. Zum Schluss stellt Vf. die erhaltenen Resultate zusammen und findet darin die Bestätigung der von schwedischen Chemikern ausgesprochenen Anschauungen über die Valenz der seltenen Erdmetalle, wenngleich diese Valenz bei den Chloroplatiniten lange nicht so scharf hervortritt, wie bei den früher untersuchten Chloroplatinaten.

L. F. Nilson's umfangreiche Untersuchungen über Chlorosalze und Doppelnitrite des Platins, worüber schon früher[1]) berichtet wurde, finden sich zusammengestellt in den Berichten der Königl. Gesellsch. der Wissensch. zu Upsala 1876 [3], Nro. 7, 23; im Auszug im Bull. soc. chim. **27**, 242.

Platinchlorid und Silbernitrat. Ueber die Natur des in Platinchloridlösung durch Silbernitrat erzeugten gelben Niederschlags gehen die zahlreichen früheren Angaben sehr auseinander. S. M. Jörgensen[2]) hat sich daher des reinen $PtCl^4 \cdot 2HCl + 6H^2O$ bedient und dessen Lösung in der Kälte durch überschüssiges Silbernitrat gefällt. Bei längerer Berührung des Niederschlags mit Wasser wurde dieser indess allmählig zersetzt, doch konnte er immerhin rasch ausgewaschen werden. Aus den Versuchen ergibt sich, dass die Reaction in der Kälte folgendermassen verläuft: $2HCl \cdot PtCl^4 + 2AgNO^3 = 2AgCl \cdot PtCl^4 + 2HNO^3$. In der Hitze ist der Prozess dagegen: $2HCl \cdot PtCl^4 + 4AgNO^3 + H^2O = 2AgCl + 2AgCl \cdot PtCl^2O + 4HNO^3$ oder $2HCl \cdot PtCl^4 + 4AgNO^3 + 2H^2O = 2AgCl + 2AgCl \cdot PtCl^2(OH)^2 + 4HNO^3$. Comaille untersuchte wohl ein derartiges Gemenge.

Beim Kochen des ersterhaltenen Niederschlags mit Wasser ging

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 94.
2) J. pr. Ch. **16**, 345.

fast alles Platin in Lösung, welche beim Abdampfen Norton's Salz $PtCl^4 + 5H^2O$ lieferte, während der Rückstand aus Chlorsilber mit nur 2,83 Proc. Platingehalt bestand. Das Norton'sche Salz entlässt 4 Mol. H^2O bei 100°, verwittert aber auch in trockener Luft, das 5. Mol. H^2O geht erst unter Zersetzung der Verbindung weg. Hiernach lässt sich vermuthen, dass diese Verbindung: $Cl^2Pt{Cl^2H \atop OH}$ ist, was durch das Verhalten zu Ammoniak bestätigt wird. Beim Eindampfen mit Ammoniak und Ausziehen mit kaltem Wasser wird Platinsalmiak ausgezogen und es hinterbleibt eine fast schwarze, glänzende und amorphe Masse, welche sehr hygroscopisch ist und nach der Formel $Cl^2Pt(OH)^2$ zusammengesetzt zu sein scheint. Das Norton'sche Salz gab mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von der Formel $Ag^2PtCl^4(OH)^2$, wonach die Norton'sche Verbindung als zweibasische Säure erscheinen würde. Ferner hat Vf. aus dem Silbersalz mittelst Salmiak auch Platinsemidiammoniumchlorid $Cl^2Pt\begin{cases}NH^3 \cdot NH^3Cl \\ Cl\end{cases}$ und ein analoges Jodid, $PtJ^4 \cdot 2NH^3$, auf Zusatz von Jodkalium zur Lösung der vorigen Verbindung erhalten.

Platinoxyduloxyd, Pt^3O^4, erhielt S. M. Jörgensen [1]) durch Erhitzen von Natriumplatinchlorid mit 4 Thln. trocknem Natriumcarbonat bis die Masse eben zu schmelzen begann. Das beim Auskochen mit Wasser und Auswaschen mit Salpetersäure zurückbleibende schwarze Pulver, stellt das Oxyduloxyd dar; um es von beigemischtem metallischem Platin zu befreien, erhitzt man es mit Königswasser. Die bei 110° getrocknete Verbindung ist blauschwarz bis schwarz, verliert beim Glühen langsam ihren Sauerstoff, und wird durch Wasserstoff oder Leuchtgas schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung reducirt. Ameisensäure verwandelt das Oxyduloxyd beim gelinden Erwärmen in Platinschwarz.

Platinsulfid und Ammoniumsulfid. Das Verhalten der Platinsulfide, welche beim Gang der Analyse meist zu den in Schwefelammonium löslichen Sulfiden gerechnet werden, obwohl sie oft gar nicht gelöst werden, hat J. Riban [2]) genauer untersucht. Er fand, dass Platinsulfid, wenn es für sich allein ohne andere Sulfide ist von Ammonium- oder Alkalisulfüren (mono- oder poly-) gar nicht gelöst wird.

Beträchtliche Mengen des Platinsulfids werden jedoch gelöst, wenn man eine Platinlösung tropfenweise in das Alkalisulfid eingiesst, oder wenn man eine durch Rothglühen von Alkalisulfiden mit Platinsulfid erhaltene Schmelze mit Wasser aufnimmt.

1) J. pr. Ch. **16,** 344.
2) Bull. soc. chim. **28,** 241. Compt. rend. **85,** 283.

Bei Gegenwart der Sulfüre des Arsen's, Antimon's, Zinn's und Gold's lösen sich jedoch auch vom Platinsulfid merkliche Mengen. Die Gegenwart von Sulfiden der Kupfer-, Quecksilber- etc. Gruppe macht das Platinsulfid nicht für Ammoniummonosulfid, wohl aber für Trisulfid etwas löslich. Im analytischen Gang hat man das Platin also vorzüglich neben Quecksilber etc. zu suchen.

Die Zusammensetzung und das chemische Verhalten des »oxydirten Schwefelplatins« hat Ernst von Meyer[1]) geprüft. Durch langsame Oxydation des Platinbisulfids erhält man ein in gewissem Sinne katalytisch sehr kräftiges Product. Wird Wasserstoffgas oder Kohlenoxyd in sehr langsamem Strom darüber geleitet, so entsteht unter Erhitzung Wasser und etwas Schwefelwasserstoff resp. Kohlensäure; das abgekühlte Product erhitzt sich in der Luft von neuem und nimmt wieder Sauerstoff auf. Vf. schliesst aus seinen Versuchen, dass die oxydirende Wirkung dem locker aber chemisch gebundenen Sauerstoff zuzuschreiben ist und dass in dem oxydirten Schwefelplatin eine diesen Sauerstoff enthaltende, bestimmte chemische Verbindung anzunehmen sei. Das Schwefelplatin wurde aus heisser Lösung von Kaliumplatinchlorid und Schwefelwasserstoff dargestellt. Das ausgewaschene und im Wasserbad getrocknete Product wird abwechselnd mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur und bei 70—100° unter Umrühren dem Einfluss der Luft ausgesetzt und schliesslich nach abermaligem Auswaschen bei 100° getrocknet.

Das so erhaltene schwarze Pulver enthält stets Constitutionswasser und ist ein je nach Umständen verschieden zusammengesetztes Hydrat des für sich nicht existenzfähigen Platinsulfoxyds PtSO. Entweder bildet sich das normale Hydrat $PtS\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ oder aus 2 Molekülen desselben durch Wasseraustritt das Hydrat $\begin{matrix}PtS\\PtS\end{matrix}\Big\}O\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$; nur letztere Verbindung konnte für sich rein erhalten werden. Das Wasser kann nicht entfernt werden, ohne dass die ganze Verbindung auseinanderfällt. Das feuchte Schwefelplatin lässt sich statt durch Sauerstoff auch durch indirecte Oxydationsmittel z. B. durch Chlorwasser oxydiren, doch konnte keine reine Verbindung erhalten werden.

Schwefelwasserstoff wird vom »oxydirten Schwefelplatin« unter Erwärmung aufgenommen und dabei Platinsulfür Pt^2S^2 unter gleichzeitiger Schwefelabscheidung gebildet.

Schwefligsäuregas wird zu Schwefelsäure oxydirt; Stickoxyd und Stickoxydul bleiben unverändert. Ammoniakgas wird völlig

1) J. pr. Ch. **15**, 1.

absorbirt, wohl unter partieller Oxydation. Auch gegen Oxalsäure, Eisenoxydulsalze, Alkohole und Toluol (letzteres liefert Benzaldehyd) verhält sich der Körper als Oxydationsmittel. Kaliumpermanganat wird reducirt, wie ja auch freier Sauerstoff den Körper unter Bildung von schwefliger Säure und Schwefelsäure oxydirt.

Kaliumsulfocyanoplatinat, $PtK^2(CyS)^6+2H^2O$, erhielt G. Wyrouboff[1]) beim Vermischen einer Rhodankaliumlösung mit Platinchlorid; es scheiden sich beim Abkühlen kleine hellcarminrothe Kryställchen aus, welche an der Luft sehr leicht verwittern und dem klinorhombischen System angehören.

Buckton hatte übrigens schon früher auf dieselbe Weise die Verbindung als wasserfreies Salz erhalten.

Platonitrite etc. Die bereits früher erwähnte Arbeit L. F. Nilson's[2]) über Plato- und Diplatonitrite findet sich ausführlich im J. pr. Ch. **16,** 241. S. auch bei Chlorosalzen des Platins.

Ueber die Einwirkung von Jod und Alkohol auf Platonitrite berichtete L. F. Nilson[3]). Auf 1 Mol. der Platonitrite des Kaliums oder Baryums liess er 1 Mol. Jod in alkoholischer Lösung einwirken, wobei eine dunkelrothbraune, bei freiwilligem Verdunsten schwarze Krystalle liefernde Flüssigkeit erhalten wurde. Beim Erhitzen der Flüssigkeit trat stürmische Gasentwicklung ein, wobei Aldehydgeruch zu beobachten war und die Farbe in Bernsteingelb überging. Nunmehr wurden gelbe, glänzende, säulenartige Krystalle von der Formel

$$K^2N^2O^4J^2Pt+2H^2O \text{ resp. } BaN^2O^4J^2Pt+4H^2O$$

durch Verdunstung erhalten.

Aus der Lösung dieser Verbindungen fällt Silbernitrat das amorphe gelbe Silbersalz. Die neuen Salze enthalten nur halb soviel Stickstoff wie die Platonitrite, aus welchen sie entstanden sind. Ohne Zweifel bildet sich erst das Jodid $R^2 \cdot 4NO^2 \cdot PtJ^2$; erhöht man dann die Temperatur, so nimmt der Alkohol Theil an der Reaction, $2NO^2$-Gruppen treten aus und werden von den beiden Jodatomen ersetzt. Die Constitution der Platonitrite und der neuen vom Vf. Platojodonitrite genannten Salze ergibt sich aus den Formeln:

$$\left.\begin{matrix}R\!-\!O\!-\!NO=NO\!-\!O\\R\!-\!O\!-\!NO=NO\!-\!O\end{matrix}\right\rangle Pt \text{ und } \left.\begin{matrix}R\!-\!O\!-\!NO=J\\R\!-\!O\!-\!NO=J\end{matrix}\right\rangle Pt.$$

Durch doppelte Zersetzung des Baryumsalzes mit Sulfaten hofft der Vf. viele Platojodonitrite darstellen zu können.

Durch Zersetzung von Baryumplatonitrit mit Schwefelsäure soll man nach Lang rothe Nadeln der freien Säure der

1) Ann. chim. phys. [5], **10,** 417.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 94.
3) Berl. Ber. **10,** 930.

Platonitrite $H^2 \cdot 4NO^2 \cdot Pt$ erhalten. L. F. Nilson[1]) fand jedoch, dass sich eine Zersetzung dieser Säure schwerlich vermeiden lässt. Die über Schwefelsäure vollkommen getrocknete, bräunlich grün gefärbte Substanz ergab die Formel $H^4 \cdot 8NO^2 \cdot Pt^3O + 2H^2O$. Die Platotetranitrosylsäure, welche zunächst entstanden sein muss, zerfällt also beim Trocknen unter Abgabe eines Drittels ihres Stickstoff als N^2O^3 und bildet die auch bei 100° beständige neue Säure, welche merkwürdigerweise als eine Verbindung der freien Säuren aus den Plato- und Diplatonitriten erscheinen könnte. Da sie aber mit Kaliumcarbonat gesättigt ein homogenes Kaliumsalz liefert, so muss sie als selbstständige Triplatooctonitrosylsäure betrachtet werden.

Sergius Kern[2]) theilte Analysen einiger Platinerze aus dem Ural, sowie Analysen zweier Platintiegel aus französischen Fabriken mit. Die französischen Producte würden durch englische Firmen, was die Reinheit des Metalls betrifft, eher übertroffen, obwohl man in Russland häufig die französische Waare vorzuziehen pflege.

Davyum nannte Sergius Kern[3]) (Humphry Davy zu Ehren) ein neues, der Platingruppe angehörendes Metall.

600 gr. platinhaltiger Sand (woher ist nicht gesagt) wurde zur Trennung der Metalle nach Bunsen's Methode behandelt. Die nach der Abscheidung des Rhodium's und Iridium's bleibenden Mutterlaugen wurden mit einem Ueberschuss von Ammoniumchlorid und Nitrat erhitzt, wobei ein dunkelrother Niederschlag erhalten ward, welcher beim Glühen eine dem Platinschwamm ähnliche Masse lieferte. Dieser Schwamm gab beim Schmelzen im Knallgasofen einen 0,27 gr. schweren Metallregulus von silberähnlicher Farbe. Die Dichtigkeit des Davyum's (fährt Vf. fort) ist 9,385 bei 25°, das Metall ist hart, aber bei Rothgluth hämmerbar. Das Davyum wird leicht von Königswasser, sehr wenig aber von kochender conc. Schwefelsäure angegriffen. Kalilauge erzeugt in der Lösung einen gelben Niederschlag, Schwefelwasserstoff fällt aus saurer Lösung ein braunes, beim Trocknen schwarz werdendes Pulver.

Rhodankalium verursacht in verdünnten Davyumlösungen Rothfärbung, in concentrirten einen rothen Niederschlag. Vf. glaubt, dass nach Mendeleeff's Classification der Elemente, das Davyum als das hypothetische Element zwischen Molybdän und Ruthenium erscheine. In diesem Fall müsste sein Aequivalent 100 sein.

In einer weiteren Mittheilung beschreibt Sergius Kern[4]) noch einige Reactionen des Davyum's.

1) Berl. Ber. **10**, 934.
2) Ch. News **35**, 88.
3) Compt. rend. **85**, 72.
4) Compt. rend. **85**, 623. Ch. News **36**, 4, 114.

Der durch Kali in Davyumlösung bewirkte Niederschlag des Hydrats löst sich leicht in Säuren, selbst in Essigsäure; das salpetersaure Salz bildet eine bräunliche Masse, die beim Glühen ein schwarzes Pulver, wohl das Oxyd, zurücklässt. Die Lösung des Chlorürs in Cyankalium gibt beim Verdunsten Krystalle eines Doppelcyanürs, in welchem das Kalium auch durch andere Metalle ersetzt werden kann; durch H^2S lässt sich aus dem Bleidoppelcyanür eine unbeständige Cyanodavyumsäure erhalten. Der durch H^2S in saueren Davyumlösungen gebildete Niederschlag löst sich in Schwefelalkalien. Wird der aus concentrirten Lösungen erhaltene, rothe Niederschlag von Rhodandavyum abgekühlt, so bilden sich rothe Krystalle; wird er aber geglüht, so erscheint das Rhodanid als ein schwarzes Pulver. Diese Reactionen zeigen, dass die Verbindung allotropisch ist. (? Ref.)

Das Chlorür des Davyum's ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und hinterlässt beim Glühen das Monoxyd. Mit KCl oder NH^4Cl bildet das Davyumchlorid Doppelsalze, welche in Wasser unlöslich, aber in absolutem Alkohol löslich sind. Das Natrium-Davyumchlorid ist fast unlöslich in Wasser und in Alkohol. Es existirt nur dieses eine Chlorür des Davyum's, da eine chlorreichere Verbindung sich beim Verdampfen zersetzt. — Ungefähre Atomgewichtsbestimmungen haben etwa 150 bis 154 ergeben. Später [1]) theilte Vf. noch Einiges über das Funkenspectrum des Davyum's mit, indess war die Erscheinung nicht intensiv genug, um alle Linien fixiren zu lassen; 22 der hervorstechendsten Linien sind hinsichtlich ihrer Lage zu den Frauenhofer'schen Linien näher bezeichnet.

A. H. Allen [2]) kritisirte eine ganze Reihe von Rechenfehlern in verschiedenen Mittheilungen Sergius Kern's, worauf dieser antwortete [3]) und dabei auch seine ungenügende Charakterisirung der Davyumverbindungen rechtfertigt.

Palladium. Magnetismus des Wasserstoff-Palladiums. Bekanntlich ist Palladium schwach magnetisch, Wasserstoff aber diamagnetisch und Graham hatte daher erwartet, dass Wasserstoff-Palladium schwächer magnetisch sein müsse als reines Palladium, indess zeigten seine Versuche gerade das Gegentheil: das mit Wasserstoff beladene Metall war stärker magnetisch wie das reine. Wiedemann schrieb dieses sonderbare Resultat einem Gehalt des Palladiums an Eisenoxyd zu, welches durch den Wasserstoff reducirt würde. R. Blondlot [4]) wiederholte diese Versuche, indem er den Magnetismus eines Palladiumstabs nach der Becquerel'schen Methode bestimmte und dann mit Wasserstoff belud, den Versuch wie-

1) Compt. rend. **85,** 667. Ch. News **36,** 155.

2) Ch. News. **36,** 33.

3) Ch. News **36,** 255.

4) Compt. rend. **85,** 768. Pogg. Ann. Beibl. **1,** 634.

derholte, dann den Wasserstoff durch Glühen austrieb und nun abermals den Magnetismus bestimmte, welcher gleich dem anfänglichen war. Diese sowie ähnliche Versuche ergaben stets das Resultat, dass das Wasserstoff-Palladium weniger magnetisch ist, wie das reine Palladium. Ein geringer Eisengehalt der bei der Beladung des Palladiums benutzten sehr verdünnten Säure konnte das abweichende Resultat Graham's bedingt haben.

Kaliumpalladiumchlorür, $PdCl^4 \cdot 2KCl$, krystallisirt in tetragonalen Formen (Messung von C. Bodewig [1]).

Osmium. Oxydirte Sulfide. Ernst von Meyer [2]) prüfte das Osmium in Bezug auf seine Fähigkeit dem »oxydirten Schwefelplatin« ähnliche Oxysulfide bilden zu können. Ueberosmiumsäure, durch Erhitzen von Osmium im Sauerstoffstrome dargestellt, wurde in wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die Niederschläge wurden entweder direct untersucht oder zuvor bei 70—90° durch den Sauerstoff der Luft oxydirt. Das unoxydirte Product ergab trotz lange fortgesetzter Einwirkung des H^2S doch nur die Formel $Os^3S^7O^5 \cdot 2H^2O$; nur wenig mehr als die Hälfte des Sauerstoffs der Ueberosmiumsäure wurde also durch Schwefel ersetzt. Beim Oxydiren wurde ein Präparat erhalten, welches ungefähr auf die Formel $(OsSO^3)^2 \cdot 3H^2O$ stimmt. Diese Verbindung oxydirt sich indess ebenfalls noch weiter, indem allmählig der Schwefel eliminirt und Ueberosmiumsäure gebildet wird. Die Osmiumoxysulfide werden durch Wasser partiell reducirt; Ammoniakgas absorbiren sie unter starker Temperaturerhöhung, wobei Wasserbildung erfolgt; das Product hält auch noch bei 200° Stickstoff zurück, der durch langes Kochen mit Natronlauge erst frei wird. Auch wässriges Ammoniak liefert ein stickstoffhaltiges braunes Product, welches Stickstoff und Osmium zu gleichen Atomen enthält; die nähere Untersuchung dieser Substanz stiess auf Schwierigkeiten.

Vanadium. Die Verwendbarkeit der Vanadiumpräparate in der Technik besprach R. v. Wagner [3]) und gab nach Erwähnung der Vanadintinte und der Vorschläge Anilinschwarz mittelst Vanadinsalzen zu erzeugen, einige Reactionen des Ammoniumvanadats gegen Gerbsäure, Farbstoffe etc. an. Tannin, Gallussäure, Pyrogallol, Moringerbsäure, Brenzkatechin, Hämatoxylin, Roth- oder Brasilienholzlösung, Gelbholz- und Fisetholzabkochungen liefern sämmtlich blauschwarze, tief- oder grünschwarze Flüssigkeiten, die zum Theil einen sehr feinen Niederschlag suspendirt enthalten und zur Herstellung einer Vanadintinte benutzt werden können.

1) Groth. Zeitschr. **1**, 73.
2) J. pr. Ch. **15**, 77.
3) Dingl. pol. J. **223**, 631.

Auch zur Prüfung der Rothweine in Bezug auf zugesetztes Tannin kann Ammoniumvanadat benutzt werden, da echte deutsche Rothweine tief rothbraune Färbung zeigten, während mit Tannin versetzter Bordeaux eine tintenähnliche Flüssigkeit bildete.

Vorkommen und Nachweisung des Vanadiums. Js. Walz [1]) wies Vanadium in vielen amerikanischen Magneteisensteinen in der Weise nach, dass er das Erz mit Soda und Schwefel schmolz, mit Wasser behandelte und das Filtrat mit HCl niederschlug. Der Schwefel wurde aus dem getrockneten Niederschlag mit CS^2 entfernt und der Rückstand zu Vanadinsäure oxydirt, deren salzsaure Lösung mit Wasser verdünnt durch sehr verdünnte Ferrocyankaliumlösung eine charakteristische grüne Färbung zeigen soll. Diese Reaction wäre für Vanadinsäure sehr empfindlich. (Sollte ein geringer Eisengehalt nicht zu Täuschungen führen? Ref.) Die Erze enthielten 54—55 Proc. Fe, 13—14 Proc. Titansäure, 0,3—0,4 Proc. Vanadinsäure etc.

Auch Stillwell [2]) fand in allen untersuchten Eisenerzen Amerikas Vanadium, wenn auch oft nur in geringen Mengen.

Directe Versuche über die Trennung des Vanads von den Alkalien als Ammoniumvanadat ergaben B. W. Gerland [3]), dass letzteres nicht frei von Kalium aus einer Kalium haltigen Lösung abgeschieden werden kann; Natrium fällt dagegen nicht mit nieder. Aus diesem Grund kann eine Trennung durch Ausfällen mit Salmiak nur bei Abwesenheit von Kaliumsalzen ausgeführt werden. Auch andere Vanadverbindungen z. B. die Sulfate nehmen selbst in stark schwefelsauren Lösungen Kaliumsulfat auf; und Ammonium wird z. B. von der Metavanadinsäure VHO^3, sehr hartnäckig in kleiner Menge zurückgehalten.

Ueber die Analyse der Vanadsulfate und ihrer Alkalidoppelsalze gab B. W. Gerland [4]) nähere Mittheilungen und empfiehlt zur Bestimmung des Vanads sich des Permanganats zu bedienen, nachdem ev. die Vanadsäure zuvor durch SO^2 zu Tetroxyd reducirt worden ist.

Umgekehrt soll eine Vanadlösung als Mittel zur Titerstellung des Permanganats sehr zweckmässig sein.

Sulfate des Vanadtetroxyds beschrieb B. W. Gerland [5]).

Vanadylosulfat, $V^2O^2(SO^4)^2$, scheidet sich beim Erhitzen der Lösung des Tetroxyds in viel überschüssiger Schwefelsäure als grünblaues Pulver ab, welches in Wasser und Säuren unlöslich ist.

1) Arch. Pharm. [3], **11,** 552 aus Americ. Chemist 1876, Juli 454.
2) Arch. Pharm. [3], **11,** 553 aus Americ. Chemist 1876 August, 41.
3) Ch. News **36,** 29. Berl. Ber. **10,** 1216.
4) Berl. Ber. **10,** 1513 und 1516. Ch. News **36,** 271 u. 272.
5) Berl. Ber. **10,** 2109.

Nach 12stündigem Erhitzen auf 300° wird das Product beim Erhitzen mit Wasser auf 130° während 36 Stunden zu einer syrupartigen, tiefblauen Flüssigkeit gelöst, welche selbst in grosser Verdünnung bei höherer Temperatur unveränderlich ist. Beim Eintrocknen hinterbleibt eine harzartige Masse, die nach dem Anfeuchten blaue Krystalle von der Formel $V^2O^2(SO^4)^2 + 7H^2O$ liefert. Dieselbe Verbindung erhielt auch Czor [1]) durch Behandlung des sauren Sulfats mit absolutem Alkohol. An feuchter Luft nehmen die Krystalle noch weitere Molecüle Wasser auf und bilden Salze mit 10 Mol. H^2O und mit 13 Mol. H^2O. Gerland erwiedert auf eine, seinen Angaben über saure Sulfate entgegenstehende Beobachtung Czor's und beschreibt weiter saure Sulfate, welche die Formel $V^2O^2H^2(SO^4)^3 + 3H^2O$ und $V^2H^2(SO^4)^4 + 2H^2O$ besitzen. Doppelsalze mit Kaliumsulfat konnten nicht ganz rein erhalten werden, indess ist ihre Bildung doch gewiss. Natrium- und Magnesium-Vanadylosulfate konnten dagegen überhaupt nicht erhalten werden. Durch Dialyse wird das Kaliumdoppelsalz leicht zersetzt, wobei das Vanadylosulfat am raschesten die Membran durchdringt; auch saures Vanadylosulfat wird durch Dialyse zerlegt und verliert Schwefelsäure.

Vanadiummineralien und deren Analyse. Ardennit wurde von Anton Bettendorf [2]) neuerdings analysirt, und dabei der von Pisani beobachtete Arsensäuregehalt ebenfalls beobachtet; da in der einen hellgelben Mineralprobe 9,33 Proc. Arsensäure und 0,53 Proc. Vanadinsäure, in einem kolophoniumbraunen Stück aber 2,76 Proc. Arsensäure und 9,20 Proc. Vanadinsäure gefunden wurden, so scheinen Vanadinsäure und Arsensäure sich gegenseitig zu vertreten und so die Verschiedenheit der Farbe zu bedingen. Die früher vom Vf. in Gemeinschaft mit Lasaulx ausgeführten Analysen, bei welchen Arsensäure nicht beobachtet worden war, sind mit dunklem Material angestellt worden, welches also frei von Arsensäure gewesen sei. Die Trennung der Vanadinsäure von Thonerde und Eisenoxyd, welche Anfangs Schwierigkeiten bot, wurde auf folgende Methode begründet: Durch Ammoniak scheidet sich gelbes vanadsaures Aluminium aus, welchem überschüssiges Ammoniak die Vanadsäure nicht entzieht. Fügt man aber Ammoniumphosphat hinzu, so entsteht Aluminiumphosphat und Ammonvanadat, welches in Lösung geht. Eisenoxyd verhält sich analog der Thonerde.

Roscoelit [3]) wurde neuerdings auch von F. A. Genth [4]) untersucht. Die von ihm aufgestellte Formel $K(Mg, Fe)(Al, Vd)^4Si^{12}O^{32} + 4H^2O$ weicht wesentlich von derjenigen Roscoe's ab. Einem

1) J. Ch. Soc. 1876, **2**, 456.
2) Pogg. Ann. **160**, 126.
3) Sill. americ. J. [3], **12**, 32. Groth's Zeitschr. **2**, 8.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 99.

andern »grünen Mineral« von Colorado gibt F. A. G. eine ähnliche Formel. Volborthit hat nach F. A. G. die Formel

$$(^1/_8Ba\ ^3/_8Ca\ ^4/_8Cu)^3Vd^2O^8 + 3Cu(HO)^2 + 12H^2O$$

und reihe sich nahe an Psittacinit [1]).

Niobium. Columbium. J. Lawrence Smith [2]) reklamirt für das in Europa Niobium genannte Metall die Annahme des in Amerika gebräuchlichen Namens Columbium, da das Metall 45 Jahre früher diesen Namen schon besass, ehe Rose es Niobium nannte, weil er es für ein neues Metall hielt, aber später die Identität mit jenem von Hatchett 1801 entdeckten Columbium anerkannte.

Weiterhin bespricht Smith noch folgende Mineralien: (Columbate, Niobate) Columbit, Microlit, Hattchetolit, Samarskit, Yttrotantalit, Euxenit, Fergusonit und Rogersit (s. auch a. f. S.)

Eine Methode zur Trennung der Niobsäure von Titansäure beschreibt A. Knop [3]). Gelegentlich der Untersuchung eines pyrochlorartigen Minerals von Vogtsburg im Kaiserstuhl, früher als Perowskit bezeichnet, von A. K. aber mit dem Namen Dysanalyt belegt, sah sich A. K. genöthigt, eine Methode aufzusuchen, um die beiden obengenannten Säuren scharf von einander zu trennen. Diese Trennung gelang ihm, indem er sowohl das Gemenge der Säuren als auch das feingepulverte Mineral mit Kohle innig gemischt im Strome trockenen, sauerstofffreien Chlors glühte und das entstandene Chloridgemenge alsdann gelinde und vorsichtig erhitzte, und so das gebildete $TiCl^4$ von dem schwerer flüchtigen festen Niobchlorid und Nioboxychlorid schied. Es ergab sich allerdings letzteres titanfrei, das Titanchlorid dagegen niobhaltig. Unter Anwendung dieser Methode fand A. K. im Dysanalyt im Max. 41,47 % TiO^2, 23,23 % Niobsäure, 19,77 % CaO, ferner noch kleinere Mengen von Ceroxyden (5,72 %), FeO (5,81 %), MnO und Na^2O. A. K. stellt auf Grund seiner Analysen für Dysanalyt die Formel $6RTiO^3 + RNb^2O^6$ auf, worin R hier wesentlich Ca ist.

Niobmineralien. Aeschynit ist von C. Rammelsberg [4]) neuerdings untersucht worden, da die früheren Analysen nicht übereinstimmen. Vf. erhielt 32,51 Niobsäure, 21,20 Titansäure, 17,55 Thorsäure, 19,41 Ceroxyd (La, Di), 3,10 Yttererde (Er), 3,71 Eisenoxyd und 2,50 Kalk. Diese Analyse stimmt mit derjenigen Marignac's annähernd überein; hiernach würde der Aeschynit $R^2Nb^2(TiTh)^3O^{14}$ sein.

Samarskit vom Ural und aus Nordamerika wurde gleichfalls

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 99, wo fälschlich Pittacanit steht.
2) Ann. chim. phys. [5], **12**, 253.
3) Groth's Zeitschr. **1**, 284.
4) Pogg. Ann. [2], **2**, 658.

von Rammelsberg analysirt; die Formel des Minerals kann folgendermassen geschrieben werden $\left\{\begin{matrix} 8R^2Nb^6O^{21} \\ R^2U^5O^{21} \end{matrix}\right\}$

Hatchettolit nennt Lawrence Smith[1]) ein in Octaeder krystallisirendes Mineral, welches 66—67 Proc. Niobsäure, 15,2 bis 16 Proc. Uranoxyd, 7 Proc. Kalk etc. enthält, neben Euxenit und Samarskit in Nord-Carolina vorkommt und sich vom Pyrochlor durch den grossen Uranoxydgehalt unterscheidet.

Eine weitere Analyse des Hatchettolit's hat O. D. Allen[2]) ausgeführt.

Mit Rogersit bezeichnet Lawrence Smith[1]) ein das vorige begleitendes Mineral, welches 18—20 Proc. Niobsäure, 60,12 Proc. Yttria und 16—17 Proc. Wasser enthält, einen weissen Ueberzug auf dem Samarskit etc. bildet und sicherlich ein Zersetzungsproduct der begleitenden Mineralien ist. Siehe auch weiter oben.

Sipylit nennt J. W. Mallet[3]) ein gemeinschaftlich mit Allanit und Magnetit in Amherst County (Virginien) vorkommendes Niobmineral. Dasselbe hat braun-schwarze Farbe, eine Härte von ungefähr 6 und ein spec. Gew. von 4,89. Vor dem Löthrohr wird es leicht weissglühend und wechselt seine Farbe zu einem Gelblich-grün. Bei einer Hitze, welche zum Schmelzen des Platins ausreicht, schmilzt es nur an den Kanten. In einem Glasrohr erhitzt, decrepitirt es und wechselt seine Farbe gerade wie vor dem Löthrohr. In concentrirter kochender Salzsäure wird es nur theilweise, in kochender Schwefelsäure dagegen vollständig zersetzt. Das Mineral enthält neben vielen anderen Metallen hauptsächlich Nb^2O^5 und Ta^2O^5 (zusammen 48,68 Proc.) und Er^2O^5 und Y^2O^3 (zusammen 27,94 Proc.).

Tantal. Tantalmineralien. A. E. Nordenskiöld[4]) beschrieb Mikrolith von Utö; $(Ca, Mg, Mn)^2Ta^2O^7$, reguläre Octaeder und Manganotantalit von Utö, $(Mn, Ca, Fe)Ta^2O^6$, gelbe bis gelbbraune, erbsengrosse Körner.

Neptunium, Np. Bei der Untersuchung eines aus Columbit und Ferroilmenit bestehenden Mineralpulvers aus Haddam in Connecticut fand R. Hermann[5]) ein von ihm Neptunium genanntes, der Tantalgruppe angehörendes neues Element in geringer Menge. Zur Abscheidung des Neptuniums wurde das Mineralpulver mit saurem Kaliumsulfat geschmolzen; die ausgewaschenen Hydrate der Metallsäuren wurden durch successive Behandlung mit Schwefelammonium und Salzsäure gereinigt, dann in Flusssäure gelöst, worauf durch

1) Compt. rend. **84,** 1036. Ann. chim. phys. [5], **12,** 253. Sill. americ. J. [3], **13,** 365.
2) Sill. americ. J. **14,** 128.
3) Sill. americ. J. [3], **14,** 396.
4) Groth's Zeitschr. **1,** 385.
5) J. pr. Ch. **15,** 105.

Zusatz von Fluorkalium zunächst das Tantal als Kaliumtantalfluorid und durch successive Krystallisation das Kalium-Niob- und Kalium-Ilmenfluorid möglichst entfernt werden musste. Die saure Mutterlauge enthielt neben etwas Kalium-Niobfluorid alles Kalium-Neptunfluorid. Beim Verdünnen mit viel kochendem Wasser und Uebersättigen mit Natronlauge schied sich neptunsaures Natrium mit Kryställchen des Niobats gemengt aus. Letzteres wurde durch kochendes Wasser extrahirt. Aus dem neptunsauren Natrium wurde das Hydrat der Neptunsäure durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat und Auswaschen mit Wasser für sich erhalten und über Schwefelsäure getrocknet.

Das Neptunium gibt in seinen Verbindungen die allgemeinen Reactionen der Tantalgruppe. Das Säurehydrat wird von schwachen Mineralsäuren nicht gelöst, nur Flusssäure löst es leicht. Das Fluorid bildet mit KFl eine krystallisirende Doppelverbindung, wird aber durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Eine kochende Lösung des Fluorids bildet ebenso wie Tantalfluorid mit überschüssiger Natronlauge einen in kochendem Wasser unlöslichen amorphen Niederschlag (Unterschied von Niobium und Ilmenium, welche krystallinische, in kochendem Wasser lösliche Niederschläge erzeugen). Vom Tantal unterscheidet sich das Neptunium dadurch, dass sein Fluorid mit Fluorkalium eine leicht lösliche Verbindung bildet, während Tantal-Kaliumfluorid 200 Theile Wasser von 10° zu Lösung bedarf. Phosphorsalz wird durch Neptunsäure in der inneren Flamme weingelb bis goldgelb gefärbt.

Die Phosphorsalzperle wird durch Tantalsäure nicht gefärbt, die Säuren des Niobs färben sie blau, die des Ilmeniums aber braun. Gallusgerbsäure und Zusatz von etwas Salzsäure bewirkt in der Lösung der Natronsalze der Neptunsäure einen zimmtbraunen, der Tantalsäure einen schwefelgelben, der Niobsäuren einen orangegelben, und der Ilmensäure einen ziegelrothen Niederschlag. Mit Zinn und Salzsäure gekocht lösen sich die Säuren des Neptuniums, des Niobs und des Ilmens, zu blauen Flüssigkeiten, Tantalsäuren bleiben ungelöst.

Zur Atomgewichtsbestimmung des Neptuniums wurde Neptun-Kaliumfluorid ein blättriges Salz, mittelst Schwefelsäure analysirt. Daraus ergab sich auf 4 Atome Fluorkalium ein Neptunfluorid mit 7 Atomen Fluor. Da ferner in den blättrigen Kalium-Metallfluoriden der Tantalmetalle stets 2 Atome Kalium auf 1 Atom des Metalls der Tantalgruppe enthalten sind, so berechnet sich unter gleicher Voraussetzung aus den Zahlen der Analyse des Doppelfluorids für das Atomgewicht des Neptuniums die

Zahl 118,2. Die Formel des Doppelfluorids ist hiernach: $4KFl + Np^2Fl^7 + 2H^2O$.

Das Neptunsäurehydrat bildet ein weisses Pulver, welches mit Wasser eine plastische Masse liefert. Seine Formel ist $Np^4O^7 + 15H^2O$. Beim Glühen entweicht das Wasser und der Rückstand zeigt dabei ein lebhaftes Verglimmen; das erhaltene Anhydrid besitzt 4,51 spec. Gew.

Da Vf. nur 40 gran Neptunsäurehydrat besass, so konnte das Metall nicht hergestellt werden; aus der Berechnung, welche auf gleiche sterische Constitution wie diejenige der Niobsäure basirt ist, ergibt sich das Atomvolum 17,79 resp. 18 für Neptunmetall und hieraus dessen specif. Gewicht zu $\frac{118}{18} = 6{,}55$.

Ilmenium- und Niobiumverbindungen. Weiterhin enthält die umfangreiche Abhandlung Hermann's Angaben über quantitative Bestimmung der einzelnen Säuren der Tantalgruppe in Gemengen derselben; dann wird die Darstellung und Analyse der Natrium- und Kaliumsalze der niobigen und ilmenigen Säure (Anhydride: Nb^4O^7 und Il^4O^7) beschrieben. Ferner wurde Ilmensäure-Anhydrid IlO^3 aus einer verunglückten Reductionsschmelze von Kalium-Ilmenfluorid mit Kalium, die sich an der Luft wieder oxydirt hatte, gewonnen. Die Schmelze wurde zuerst in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde mit saurem Kaliumsulfat geschmolzen und das beim Auslaugen zurückbleibende Sulfat der Ilmensäure durch längeres Waschen in Ilmensäurehydrat verwandelt. Dieses liefert beim Glühen Ilmensäure-Anhydrid als weises Pulver von 4,311 spec. Gew. In Flusssäure gelöst und mit KFl versetzt liefert es Krystalle des Doppelfluorids $3KFl \cdot IlFl^6 + 2H^2O$. Ferner sind beschrieben die ilmensauren Salze des Kaliums und Natriums.

Aus den Doppelfluoriden lässt sich Niobium und Ilmenium mittelst Kalium reduciren; dabei werden die Metalle als schwarze Pulver erhalten, welche etwas Wasserstoff zurückhalten. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt sich Niobium in unterniobige Säure Nb^2O^3, Ilmenium aber in Unterilmensäure Il^2O^5. Es scheint als ob eine bezüglich des Niobiums abweichende Angabe Marignac's darin begründet ist, dass M. gar kein Niobium sondern, ohne es zu wissen, Ilmenium in Händen gehabt hatte; auch scheint er noch jetzt die Existenz des Ilmeniums zu leugnen. Rose's Pelopiumverbindungen waren schon früher vom Vf. als Gemenge von Tantal- mit Ilmenverbindungen erkannt worden. Marignac's Arbeiten über Niobium haben nun viel von ihrem Werth verloren, da seine

Präparate meist Gemenge von Niobium- und Ilmeniumverbindungen waren, und in einem Fall sogar aus reinem Ilmenium bestanden.

In einem Nachtrag gibt Vf. eine Zusammenstellung und Charakterisirung der wichtigeren Verbindungen der Metalle aus der Tantalgruppe, worauf hier nur verwiesen werden kann.

Molybdän. Das Atomgewicht des Molybdäns wurde neuerdings von C. Rammelsberg[1]) durch Reduction der Säure durch Wasserstoff zu Metall bestimmt und dabei die mit den Angaben Dumas' und Debray's (96) und Meyer's (95,8) übereinstimmende Zahl 96,18 gefunden.

Phosphorsäure-Molybdate. C. Rammelsberg[2]) hat den bekannten gelben Niederschlag, welcher beim Vermischen einer salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdat mit Phosphorsäure entsteht, zum Gegenstand eingehender Untersuchung gemacht, um dessen immer noch zweifelhafte Natur aufzuklären. Seine Analysen führen zu folgender Zusammensetzung $3(NH^4)^2O \cdot P^2O^5 \cdot 22MoO^3 + 12aq$. Ein analoges Kaliumsalz wurde durch Schmelzen von 1 Mol. Molybdänsäure mit 1 Mol. K^2CO^3, Auflösen der Säure in Wasser, Ansäuern mit HCl und Erhitzen mit Phosphorsäure als gelbe, der Ammoniumverbindung völlig gleichende Substanz erhalten. Auch isomorphe Mischungen beider Salze konnten durch gemeinschaftliche Fällung dargestellt werden. Wird das gewöhnliche Ammoniummolybdat mit Phosphorsäure versetzt, so dass das Verhältniss $P^2O^5 : 5MO^3$ vorhanden ist, so krystallisirt nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak beim Eindampfen das schon von Zenker erhaltene Salz $3(NH^4)^2O \cdot P^2O^5 \cdot 5MoO^3 + 7$ aq in prismatischen Krystallen aus. Das gelbe phosphormolybdänsaure Kalium wird beim Erwärmen mit Kalilauge in eine weisse unlösliche Verbindung überführt, deren Zusammensetzung $5K^2O \cdot P^2O^5 \cdot 15MoO^3$ ist. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erhitzen eine weisse käsige Masse aus, deren Analyse mit der Formel $K^2M^3O^{10} + 2{,}5$ aq übereinstimmt. Aus der Lösung dieses Salzes in Kalilauge scheiden sich beim Verdunsten undeutliche Krystalle des normalen Molybdat's K^2MoO^4 aus.

Das von Debray dargestellte Salz $3K^2O \cdot P^2O^5 \cdot 5MoO^3$ erhielt Vf. durch Schmelzen von 1 Mol. Kaliumcarbonat mit 2 Mol. Molybdänsäure, Versetzen der Lösung mit Phosphorsäure und Verdampfen; es bildet grosse, luftbeständige Krystalle, welche 7 aq enthalten. Vf. gibt die Resultate krystallographischer Messungen des Salzes an.

Durch Zusatz von etwas Phosphorsäure zu der Lösung des drei-

---

1) Berl. Ber. **10**, 1776. Berl. Monatsber. 1877, 573.

2) Berl. Monatsber. 1877, 575.

fach molybdänsauren Kaliums in wenig Kalilauge und Krystallisiren wurde ein neues Salz in langen weissen Prismen erhalten, deren Formel $5K^2O \cdot 2P^2O^5 \cdot 10MoO^3 + 20$ aq ist. Auch diese Krystalle wurden gemessen. Versuche durch Zersetzung der beschriebenen Salze Aufschlüsse über die Natur des gelben Phosphorsäureniederschlags zu erhalten, blieben ohne entscheidenden Erfolg.

Platin-Molybdänsäure siehe bei Wolfram.

Wolfram. Wolframhexachlorid. Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Anhydrid der Wolframsäure soll nach Persoz und Bloch die Verbindung WO^3PCl^5 sich bilden, Schiff ist dagegen der Ansicht, dass zunächst eine Verbindung von Phosphoroxychlorid mit Wolframbiacichlorid entstehe, welches nach dem Abdestilliren des $POCl^3$ als braune Masse zurückbleibt. Nicolae Teclu [1]) gelangte zu ganz anderen Resultaten, als er Wolframsäure und PCl^5 in zugeschmolzenen Glasröhren auf 200° erhitzte; dabei entstanden stahlblaue, sich an feuchter Luft rasch zersetzende Krystalle und $POCl^3$, welches durch Destillation abzuscheiden war. Die Krystalle wurden durch die Analyse als Wolframhexachlorid, WCl^6 erkannt. Den Angaben Roscoe's fügt Vf. noch bei, dass das Hexachlorid in $POCl^3$ leicht löslich ist, im regulären System krystallisirt und bei 189° schmilzt. In kaltem Wasser findet die Zerlegung nur langsam statt und selbst nach 36 Stunden haben die Krystalle ihren Metallglanz noch nicht verloren.

Die von Brücke modificirte Böttger'sche Zuckerprobe besprach O. Maschke [2]) und fügte einige Veränderungen in der praktischen Ausführung bei, die sich speciell auf Prüfung des Harns beziehen. Letzterer wird mit $^1/_4 - ^1/_3$ Vol. Wolframlösung (30 wolframs. Natr. 75 verd. Essigsäure (30%) und 120 Wasser) versetzt und der etwa entstehende proteïnhaltige Niederschlag abfiltrirt. Zum Filtrat wird $^1/_2$ Vol. starker Natronlauge und ein kleines Stückchen basisches Wismuthnitrat (so gross wie ein halbes Pfefferkorn) gefügt, wobei eine violette, blaue oder grüne Färbung und im Falle die Flüssigkeit Schwefelnatrium enthält ein bräunlicher Niederschlag, statt des weissen Wismuthsalzes entsteht. Ist Letzteres der Fall, so muss eine neue Harnprobe zunächst mittelst basischem Wismuthnitrat von den Schwefelverbindungen befreit werden. Die so erhaltene Flüssigkeit wird dann mit Wolframlösung und Natronlauge versetzt wie angegeben. Hierauf wird zum Kochen erhitzt, wobei, im Falle Traubenzucker zugegen ist, ein schwarzer Niederschlag (Wismuthoxydulnatrium?) entsteht. Die erwähnte blaue etc. Färbung rührt nach des Vf.'s Beobachtung davon her, dass die Wolf-

1) Ann. Ch. **187**, 255. 2) Z. anal. Ch. **16**, 425 u. 427.

ramsäure durch den Traubenzucker reducirt wird; doch liegt nicht die geringste Besorgniss vor, dass sich eine erhebliche Menge des Zuckers im Voraus oxydiren würde und dann nicht mehr im Stande sein sollte die schwarze Wismuthverbindung zu erzeugen, da ja sofort Natronlauge zugefügt und umgeschüttelt wird, wobei alsbald indifferentes Natriummonowolframiat entsteht. Fruchtzucker wirkt noch viel kräftiger auf die Wolframsäure; auch Molybdänsäure zeigt die erwähnte Farbenreaction mit Zucker.

Platinwolframsäure. Einige complicirte anorganische Säuren besprach Wolcott Gibbs[1]). Wie Marignac gezeigt hat, bilden sich beim Kochen von Kieselsäurehydrat $Si(OH)^4$ mit sauren wolframsauren Salzen drei Säuren, von welchen zwei isomer sind, und die Zusammensetzung $12WO^3 \cdot SiO^2 + 4H^2O$ besitzen, während der dritten die Formel $10WO^3 \cdot SiO^2 + 4H^2O$ zukommt. Nach Gibbs bilden sich beim Erhitzen von Platinhydroxyd $Pt(OH)^4$ mit sauren wolframsauren Salzen zwei isomere Salze, $10WO^3 \cdot PtO^2 \cdot 4Na^2O + 25$ aq., von welchen das eine in prächtigen olivengrünen Krystallen auftritt, das andere in honiggelben, glänzenden Prismen. Dieselben sind leicht in Wasser löslich und geben mit Metallsalzlösungen, und mit Alkaloidsalzen flockige oder halb-krystallinische Niederschläge. Die entsprechenden Kalium- und Ammoniumsalze haben folgende Zusammensetzung: $10WO^3 \cdot PtO^2 \cdot 4K^2O + 9$ aq und $10WO^3 \cdot PtO^2 \cdot 4Am^2O + 12$ aq. Beide gehören der gelben Modification an. Die Platinwolframsäure wurde aus dem Silbersalz dargestellt; sie ist grün und krystallinisch.

Saures molybdänsaures Natrium löst Platinhydroxyd zu einer tiefolivengrünen, in dicker Schicht roth erscheinenden Flüssigkeit, aus welcher ein Salz von der Formel $10MoO^3 \cdot PtO^2$, $4Na^2O + 29$ aq in bernsteinfarbigen Platten erhalten wurde. Die diesen Salzen entsprechende Platinmolybdänsäure wurde wie die correspondirende Wolframsäure dargestellt und bildet eine grünliche krystallinische Masse.

Phosphorwolframsaure Salze. Nach Scheibler sind zwei Phosphor-Wolframsäuren bekannt, welche sechs respective zwanzig Molecüle WO^3 zu einem Molecul P^2O^5 enthalten. Nach Gibbs kommt letzterer Verbindung die Formel $20WO^3P^2O^5$ $8H^2O$ zu; die folgenden Salze sind ebenfalls von ihm dargestellt:

$$20WO^3 \cdot P^2O^5Na^2O \cdot 7H^2O + 16 \text{ aq.}$$
$$20WO^3 \cdot P^2O^5 2BaO \cdot 6H^2O + 18 \text{ aq.}$$
$$20WO^3 \cdot P^2O^5 \cdot 6BaO \cdot 2H^2O + 44 \text{ aq.}$$

---

1) Sill. americ. J. [3]. **14,** 61. Berl. Ber. **10,** 1384.

$20WO^3 \cdot P^2O^5 \cdot 7K^2O \cdot H^2O + 27aq.$

$20WO^3 \cdot P^2O^5 \cdot 8H^2O + 18aq.$

Die entsprechende Arsenwolframsäure und deren Salze lassen sich ebenfalls leicht erhalten. Auch wurde die Existenz einer Vanad-Wolframsäure und einer Antimon-Wolframsäure beobachtet.

Organische Chemie.

Allgemeines.

Zur Erklärung gewisser **pflanzenchemischer Vorgänge** liess A. Emmerling[1]) in der Unterstellung, dass die in den Pflanzensäften enthaltenen freien Säuren oder sauren Salze organischer Säuren lösend auf die in Wasser unlöslichen Bodenbestandtheile wirken, Oxalsäure mit kohlensaurem Kalk (Kalkspathstücken) in Berührung. Es zeigte sich, dass Oxalsäure in sehr verdünnter Lösung ($^1/_{100}$ Mol. im Liter) kaum einwirkt, dass dagegen die Wirkung der Oxalsäure erheblich gesteigert wird durch die Anwesenheit selbst kleiner Mengen sehr verdünnter Salpetersäure ($^1/_{1000}$ Mol. bis $^1/_{5000}$ Mol. HNO^3 im Liter), ja sogar durch die Anwesenheit sehr verdünnter Lösung von KNO^3. Diese Versuche zeigen zugleich, dass KNO^3 durch Oxalsäure zersetzt wird. An diese Versuche schliessen sich enge an diejenigen von Carlington Bolton[2]) und J. Grosjean[3]). Ersterer findet, dass eine grosse Anzahl von Mineralien, nicht nur Carbonate, sondern auch Sulfide, Arsenide, Silicate u. s. w. durch Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure zersetzt werden und constatirt gleichfalls, dass Weinsäure und Citronensäure bei Gegenwart von Nitraten stärker wirken, als allein, was auf eine Zersetzung der Nitrate durch diese organische Säure hinweist. Im Gegensatz zu A. E. findet C. B., dass Oxalsäure KNO^3 und $KClO^3$ nicht zersetzt. Aehnliche Resultate erhielt J. Grosjean. Auf deren vorläufige Mittheilungen sei im Uebrigen verwiesen.

E. Erlenmeyer[4]) hält es auf Grund seiner Beobachtung, dass Milchsäure durch **Erhitzen mit Wasser** bei Gegenwart von Schwefelsäure in Acetaldehyd und Ameisensäure gespalten wird, dass ferner Glycolsäure sich ähnlich verhält für wahrscheinlich, dass auch die CO^2 durch H^2O unter gewissen Bedingungen zu H^2O^2 und CO^2H^2 zersetzt werden könnte und dass diese Zersetzung unter dem Einfluss

---

1) Berl. Ber. **10**, 650.
2) Ch. News **35**, 114.
3) Ch. News **35**, 190.
4) Berl. Ber. **10**, 634.

des Chlorophylls und der Sonnenstrahlen die erste Veränderung ist, welche die CO^2 in den Pflanzen erleidet. Wenn man die leichte Zersetzbarkeit der H^2O^2 in Sauerstoff und H^2O in Betracht zieht, so lässt sich das Auftreten des freien Sauerstoffs beim Lebensprozess der Pflanzen in der angegebenen Weise gewiss am einfachsten erklären. Es ist nicht undenkbar, dass auch die Ameisensäure durch Wasser unter den Bedingungen, unter welchen sie in den Pflanzen steht, in Formaldehyd und H^2O^2 gespalten wird. E. E. erinnert daran, dass er 1864 mit Hoster die Gegenwart von Glycolsäure und Ameisensäure in unreifen Trauben nachgewiesen habe. Unter Zuhülfenahme der Annahme, dass die Oxyfettsäuren durch H^2O alle analog zersetzt werden, sucht E. E. die Oxydation derselben durch $K^2Cr^2O^7$ und H^2SO^4 etwas anders zu erklären, als dies Ley und Popoff gethan.

Bei Fortsetzung seiner Untersuchungen über die **Einwirkung des Wassers** auf die **Haloïdverbindungen der Alkoholradicale** [1]) hat G. Niederist gefunden [2]), dass CH^3J durch Erhitzen mit der 16fachen Menge Wasser auf 100° leicht in HJ und CH^3OH zersetzt wird; ebenso erhält man aus C^3H^5J und H^2O, sogar im offenen Gefäss HJ und Allylalkohol. Aethylenbromid gab ihm so viel Glycol, dass er diese Zersetzung zur Darstellung des Glycols empfehlen kann. Propylenbromid liefert viel Aceton und wie es scheint wenig Propylenglycol. Versuche mit Amylenbromid sind im Gange. Benzylchlorid gab mit viel Wasser bei relativ niederer Temperatur viel (80% der theoretischen Menge) Benzylalkohol, neben einer geringen Menge hochsiedender Producte.

Magnesium wirkt auf **manche organische Verbindungen** ähnlich wie Kupferzink. Aethylenjodid oder Aethylenbromid mit einer kleinen Quantität Alkohol und einigen Stückchen Magnesium vermischt, entbindet reichlich Aethylen. Statt Alkohol kann auch Wasser angewandt werden. Magnesiumpulver wirkt ungleich heftiger. Chloroform mit H^2O und Magnesium gibt Sumpfgas, Acetylentetrabromid, Alkohol und Magnesium geben Acetylendibromid und $MgBr^2$, in der Hitze entsteht Acetylen. Propylenbromid liefert Propylen. Aethylbromid und Magnesium bei Gegenwart von Wasser und Alkohol erzeugen Aethan. Ist kein Wasser zugegen, so entstehen C^2H^6 und C^2H^5OMgBr. Aethyljodid wird ähnlich zersetzt. Alle diese Reactionen verlaufen bei Temperaturen von 30 bis 40° und manchmal noch bei niedrigeren.

Magnesiumäthyl entsteht leicht aus C^2H^5J und pulverigem Magnesium; dasselbe liefert bei langsamer Oxydation Magnesiumäthylat, $Mg(OC^2H^5)^2$. Magnesiumäthyl lässt sich mit Vortheil statt Zinkäthyl

1) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 112. 2) Wien. Anz. 1877, 176.

verwenden, wenn es sich darum handelt, metallorganische Verbindungen darzustellen. (Sergius Kern[1]).)

Auf eine Abhandlung von William Thomson[2]) über die stark oxydirende Wirkung der **Thierkohle auf organische Stoffe** und Bemerkungen hierzu von Robert F. Smith[3]) sei verwiesen.

Richard Anschütz[4]) hat gezeigt, dass **Anhydride organischer Säuren** sehr leicht und reichlich erhalten werden, wenn man die Säuren mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid erhitzt. Folgendes sind die Ergebnisse seiner in Bezug auf diese Reaction bis jetzt angestellten Versuche.

Bernsteinsäure und Acetylchlorid geben beim Kochen Bernsteinsäure-Anhydrid.

Phtalsäure und Acetylchlorid geben schon in der Kälte Phtalsäure-Anhydrid.

Camphersäure und Acetylchlorid geben Camphersäure-Anhydrid.

Diphensäure und Acetylchlorid, schon in der Kälte, geben Diphensäure-Anhydrid. Letzteres Anhydrid krystallisirt in kurzen Prismen, Schmp. 210 bis 213 °.

Bernsteinsteinsäure und Acetanhydrid geben bei 120—150 ° Bernsteinsäure-Anhydrid.

Diphensäure und Acetanhydrid geben bei 120—150 ° Diphensäure-Anhydrid.

Phtalsäure und Acetanhydrid geben bei 120—150 ° Phtalsäure-Anhydrid.

Camphersäure und Acetanhydrid geben bei 120—150 ° Camphersäure-Anhydrid.

Dibrombernsteinsäure und Acetanhydrid geben bei 120—130 ° Acetylbromid, Essigsäure mit etwas Acetanhydrid und Monobrommaleïnsäure-Anhydrid.

Isobernsteinsäure, gewöhnliche Dibrombernsteinsäure, Fumarsäure und Terephtalsäure widerstanden der Einwirkung des Acetylchlorids. R. A. bringt diese Reaction in nahe Beziehung mit der von Linnemann früher beschriebenen Bildung von Buttersäure-Anhydrid und der von Kanonnikoff und Saytzeff beobachteten Entstehung von Acetanhydrid aus Essigsäure und Acetylchlorid sowie mit der von Gerhardt gefundenen Zersetzung des Dikaliumoxalats durch Benzoylchlorid, wobei unter Entwicklung von CO und CO^2 KCl und Benzoë-Anhydrid entstehen, meint übrigens, es könne ein Säurechlorid auch nach folgender Gleichung auf eine Säure einwirken:

---

1) Ch. News **35,** 117.
2) Ch. News **35,** 101.
3) Ch. News **35,** 114.
4) Berl. Ber. **10,** 325, 1881.

$$R''(COOH)^2 + 2R'COCl = R''\langle{CO \atop CO}\rangle O + {R'CO \atop R'CO}\rangle O + 2HCl,$$

bei welcher Zersetzung eine Einwirkung des Chlorids der einbasischen Säure auf die während der Reaction zuerst entstandene einbasische Säure selbst nicht stattfände. Um das zu prüfen liess R. A., nachdem er sich überzeugt hatte, dass Benzoylchlorid auf Benzoësäuren selbst bei 160° bis 220° nicht einwirkt, dieses Chlorid auf sublimirte Oxalsäure wirken und erhielt neben CO, CO^2 und HCl Benzoësäure-Anhydrid in sehr reichlicher Menge (80 % der theoretischen Ausbeute). Den Siedepunkt des Benzoësäure-Anhydrids fand R. A. entgegen früheren Angaben bei 360° (Th. i. D.). Andrerseits konnte R. A. constatiren, dass beim Erhitzen von Succinylchlorid mit Bernsteinsäure auf 110—120° neben Salzsäure Bernsteinsäure-Anhydrid entsteht. In die gleiche Kategorie von Reactionen gehört auch die von E. B. Buckney und Alonzo L. Thomsen[1]) beobachtete Entstehung von Trichloressigsäure-Anhydrid beim längeren Erhitzen von Trichloressigsäure mit einem Ueberschuss von Phosphorchlorür im offenen Gefässe. Das so erhaltene Trichloressigsäure-Anhydrid ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem nicht unangenehmem Geruch; siedet bei 222—224° und zieht mit Begierde Wasser an, damit Trichloressigsäure liefernd.

Die **durchgreifende Chlorirung** einiger Fettkörper[2]) ist von F. Krafft[3]) weiter verfolgt worden. Es wurde vornehmlich constatirt, dass die Producte der durchgreifenden Chlorirung auch der Fettkörper je nach den Versuchsbedingungen sehr verschieden sind. Während F. K. früher die Bildung von Perchlorbenzol und Perchlormethan aus Hexyljodid beobachtet hatte, gelang es ihm nunmehr auch die Entstehung von Perchloräthan und eines neuen, Perchlormesol genannten Körpers von der Formel C^4Cl^6 nachzuweisen. Gleichzeitig gelang es auch, die Bildung von C^4Cl^6 und CCl^4 aus Oenanthol, Oenanthylsäure und Oenanthylenchlorid nachzuweisen. Zur Gewinnung von Perchloräthan und Perchlormesol aus Hexyljodid wurden je 10 Gr. $C^6H^{13}J$, wie früher mit der gleichen Menge Jod und mit Chlor in Einschmelzröhren zusammengebracht, die Einwirkung des JCl^3 bei 100 bis 120° zu Ende geführt und dann die Temperatur in einigen Malen bis zuletzt auf 240° gesteigert, bis das stets regenerirte JCl^3 nicht mehr angegriffen schien. Unter diesen Umständen entsteht kein Perchlorbenzol. Das Product wurde jetzt von den Halogenen befreit, getrocknet und destillirt. Zuerst geht CCl^4, und dann C^2Cl^6, zuletzt C^4Cl^6 über.

---

1) Berl. Ber. **10,** 698.

2) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 105.

3) Berl. Ber. **10,** 801.

Das Perchlormesol, C^4Cl^6, ist in Wasser nicht löslich; aus Alkohol erhält man beim ruhigen Stehen der erkalteten, übersättigten Lösung dünne, glänzende Prismen von oft beträchtlicher Länge; bei Beschleunigung der Krystallisation gesteht die Lösung plötzlich zu einem Brei von feinen Nädelchen. Schmp. 39°; Sdp. 283—284° (Th. in D. bis 120° bei 703 Mm. B.) bei geringer Zersetzung. Es ist weit weniger flüssig als das Perchloräthan und verschwindet daher auch nicht beim längeren Liegen an der Luft. Bei höherer Temperatur liefert es Perchlorbenzol. Gegen JCl^3 ist es sehr beständig. Aus Reactionsröhren, welche mit einer zu seiner eventueller Spaltung ausreichenden Menge von JCl^3 beschickt und anhaltend auf 300 bis 320° erhitzt worden waren, liess sich C^4Cl^6 in ganz derselben Menge gewinnen, als hätte man nur auf 240° erhitzt. Weitere Versuche haben ergeben, dass das Perchlormesol ein ebenso häufig auftretendes Perchlorirungsproduct ist wie das Perchloräthan und Perchlorbenzol. F. K. ist geneigt, folgende drei Zersetzungsgleichungen des Hexyljodids aufzustellen, die je nach den Versuchsbedingungen unabhängig von einander verlaufen können.

I. $C^6H^{13}J + 10Cl^2 = C^6Cl^6 + 13HCl + JCl.$

II. $C^6H^{13}J + 14Cl^2 = C^4Cl^6 + 2CCl^4 + 13HCl + JCl.$

III. $C^6H^{13}J + 17Cl^2 = 2C^2Cl^6 + 2CCl^4 + 13HCl + JCl.$

F. K. macht ferner darauf aufmerksam, dass die Bildungen von Perchloräthan und Perchlormesol ganz unabhängig von einander sind, da Perchlormesol oft auftritt, wo C^2Cl^6 fehlt. Die Möglichkeit der letzten Gleichung stützt F. K. durch die Anführung der Thatsache, dass norm. Butyljodür mit überschüssigem Chlorjod auf 250° erhitzt, glatt in Perchloräthan zerfällt.

Das Chlorhydrat des Rosanilins liefert mit Chlorjod auch bei hoher Temperatur kein Perchlorbenzol; ausser etwas CCl^4 und C^2Cl^4 entstanden harzähnliche, dunkle und noch stark stickstoffhaltige Massen. Aehnlich verhielten sich auch das Violanilinchlorhydrat und Triphenylendiamin. Chrysen gibt mit $SbCl^5$: C^6Cl^6, CCl^4 und C^2Cl^4. Perbromphenol, welches aus Phenol durch jodhaltiges Brom relativ leicht entsteht, geht beim Erhitzen mit PBr^5 in C^6Br^6 über (Ruoff[1])).

Der Bildung von Perbrombenzol aus Hexan geht nach Wahl[2]) diejenige des wohlkrystallisirten C^6Br^8 voraus. Diese Verbindung zerfällt beim Erhitzen in C^6Br^6 und Brom. Bei nicht zu langem Erhitzen entsteht aus Hexan noch ein Körper $C^6Br^8H^4$. Diese Substanz tritt bei 120 bis 125° als das Hauptproduct auf. Doch gemischt mit zwei andern Körpern, deren Analyse die Formeln $C^6Br^8H^6$ und $C^6Br^6H^8$ annehmen lassen.

1) Berl. Ber. **10**, 1234. 2) Berl. Ber. **10**, 402; 1234.

Diehl[1]) erhielt durch Einwirkung von **Chlor- oder Bromjod auf Anthracen** unter Erwärmen $C^{15}H^4Cl^6$ und $C^{14}H^4Br^6$. Um 220° entstand mit Bromjod $C^{14}H^3Br^7$. Sämmtliche Verbindungen sind sublimirbar, schwer löslich und krystallisiren in gelblichen Nadeln. Bei Oxydation liefern die beiden ersten die Anthrachinone $C^{14}H^4Cl^4O^2$ und $C^{14}H^4Br^4O^2$. Das höchste Chlorderivat des Anthracens, Anthrachinons und Alizarins, welches sich bei Anwendung von $SbCl^5$ erhalten lässt, ist die Octo-, resp. Penta- und Tetrachlorverbindunng. Durch eine weiter geführte Reaction werden die eben erwähnten Substanzen unter Bildung von Perchlorbenzol und Perchlormethan zersetzt. Das Derivat des Anthrachinons liefert auch CO^2, dasjenige des Alizarins Perchloräthan. Durch energisches Bromiren sind schliesslich ein Octobromanthracen, Pentabromanthrachinon und Tetrabromalizarin erhalten worden. Die ersten beiden Substanzen wurden von jodhaltigem Brom selbst bei sehr hoher Temperatur nicht weiter angegriffen, dagegen zerfällt das Tetrabromalizarin noch unter 200° unter Bildung von Pentabrombenzol, CO^2 und CBr^4. Das Tribromanthrachinon liefert beim Verschmelzen mit NaOH oder KOH ganz glatt Purpurin, und bei überschüssigem Alkali und höherer Temperatur etwas Oxypurpurin.

H. B. Hill[2]) untersuchte ein Product der bei niederer, 200° nicht übersteigender Temperatur vorgenommenen **trockenen Destillation des Holzes.** Dasselbe bildet ein röthlich gelbes Oel von eigenthümlichem Geruch. Mit Chlorcalcium getrocknet der Destillation unterworfen, fing es bei etwa 100° zu sieden an, das Thermometer stieg aber sogleich auf 160°, blieb zwischen 160 und 170° stehen bis die Hauptmenge übergegangen war und stieg dann rasch bis 200° hinauf. Nach einigemal wiederholtem Fractioniren liessen sich etwa 60% des ganzen Oels bei 162° destilliren. Diess war Furfurol. Wurden die unter 175° übergehenden Antheile des rohen Oeles (ca. 85% der ganzen Menge) unter Abkühlen mit Natronlauge (1:4) geschüttelt, nach kurzer Zeit von der Lauge getrennt, mit wenig Wasser nachgewaschen und im Dampfstrom destillirt, so hinterblieb ein rothes Oel, das beim Erkalten meistens fest wurde. Diese Masse gab beim Behandeln mit kaltem Alkohol einen Rückstand aus langen orangegelben Krystallen bestehend, welche sich bei genauerer Untersuchung als Pyroxanthin erwiesen. Dasselbe schmilzt bei 162°, ist bei höherer Temperatur nicht unzersetzt flüchtig, im langsamen Luftstrom leicht sublimirbar, in Alkalilauge unlöslich; in con-

1) Berl. Ber. **10,** 403; 1233.
2) Berl. Ber. **10,** 936.
3) Scanlan (J. pr. Ch. [1], **7,** 94); Apjohn und Gregory (J. pr. Ch. [1], **13,** 70); Schweizer (J. pr. Ch. [1], **44,** 129).

centrirter Schwefelsäure mit prächtig purpurner, in conc. Salzsäure mit purpurrother, in Eisessig mit gelber Farbe löslich. In Aether und Schwefelkohlenstoff ziemlich schwer löslich, sehr wenig in kaltem, leicht in kochendem Alkohol.

J. Grabowsky [1]) macht einige Mittheilungen über **galizischen Ozokerit** und dessen Verarbeitung auf Ceresin. Ein anderes Erdharz beschreibt H. Weidel [2]) unter dem Namen Ixolyt oder Hartin. Dasselbe findet sich auf den Braunkohlen von Oberhart bei Gloggnitz. H. W. schmolz dieses Harz mit Kalihydrat und konnte neben andern Producten viel Essigsäure und Brenzkatechin erhalten.

J. W. Thomas (Chem. Soc. Journ., August 1877) giebt Analysen der in **Lignit-Kohle** und **Mineral-Harz** von Bovey Heathfield in Devonshire **eingeschlossenen Gase.** Auf die Analysen sei verwiesen.

Auf eine ausführliche Abhandlung von W. Dittmar und H. Robinson [3]) über die **Bestimmung organischer Materien in Trinkwassern,** sowie auf Bemerkungen zu dieser Abhandlung von von J. A. Wanklyn [4]) kann nur verwiesen werden.

Die ausführliche Beschreibung des im vorigen Jahre signalisirten Verfahrens [5]) **der Elementaranalyse** mittelst Sauerstoff und Platin ist nun von Ferd. Kopfer in einer Abhandlung »Das Platin als Sauerstoffüberträger bei der Elementaranalyse der Kohlenstoffverbindungen« [6]) gegeben worden. Es ist F. K. gelungen die Methode, welche vorher nur für Verbindungen von C. H und O tauglich war, auch für stickstoff-, schwefel- und halogenhaltige Substanzen brauchbar zu machen, indem er die bei Verbrennung stickstoffhaltiger Verbindungen entstehenden salpetrigen Dämpfe oder die SO^2 aus Schwefelverbindungen durch Bleihyperoxyd, die freien Halogene aus Halogenverbindungen durch metallisches Silber absorbiren lässt.

F. Frerichs [7]) skizzirte ein neues Verfahren Kohlenstoffverbindungen zu analysiren. Die Substanz wird innig mit gewogenem Quecksilberoxyd gemischt und geglüht. Aus der Menge CO^2, H^2O, O und N die frei und gasvolumetrisch bestimmt werden, lässt sich das Resultat berechnen. Beleganalysen sind nicht mitgetheilt.

Const. Makris [8]) hat gezeigt, dass die Ursachen der Fehlerhaftigkeit der **Stickstoffbestimmungen,** welche bei der Verbrennung mit Natronkalk mehrfach beobachtet ist, in der Dissociation des Ammoniakgases in hoher Temperatur und seiner Verbrennung bei

1) Arch. Pharm. [3], **11,** 554. aus Americ. Chemist. 1876, 123.
2) Wien. Ber. **74,** II. 387.
3) Ch. News. **36,** 26.
4) Ch. News **36,** 42.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 108.
6) Z. anal. Ch. **17,** 1.
7) Berl. Ber. **10,** 26.
8) Ann. Ch. **184,** 371.

Gegenwart von Sauerstoff begründet liegen, und dass bei Einhaltung bestimmter unten bezeichneter Cautelen und einer kleinen Abänderung des von Will und Varrentrapp angegebenen Verfahrens hinreichend genaue Werthe auch bei solchen Substanzen gefunden werden, deren Analyse nach dem nicht modificirten Verfahren zu recht fehlerhaften Resultaten führen kann. Beide Fehlerquellen (Dissociation und Verbrennung von Ammoniak) lassen sich umgehen, wenn man 1) die Temperatur nicht bis zur hellen Rothgluth steigert, sondern die Röhre bei dunkler Rothgluth hält; 2) dadurch, dass das entwickelte Ammoniak hinreichend verdünnt, den glühenden Natronkalk passirt; 3) wenn man nach Beendigung der Verbrennung nicht Luft, sondern ein indifferentes Gas zur Austreibung des in der Röhre zurückgebliebenen Ammoniaks verwendet. Die Analyse von Guanidincarbonat geschah in folgender Weise: In das untere Ende einer 60 Cm. langen, hinten rund geschmolzenen Röhre wurde 0,3 Gr. ammoniakfreier Zucker gebracht und durch Schütteln mit circa der 20fachen Menge Natronkalkpulver gemengt. Hierauf wurde eine 12 Cm. lange Schicht gekörnter Natronkalk gegeben; es folgte dann eine 3 Cm. lange Schicht von gepulvertem Natronkalk, hierauf die Mischung der Substanz (ca. 0,2 Gr.) mit 0,3 Gr. Zucker und gepulvertem Natronkalk und hierauf wurde die Röhre in der gewöhnlichen Weise mit gekörntem Natronkalk gefüllt und mit dem Absorptionsgefäss verbunden. Zunächst wurde die vordere Schicht des reinen Natronkalks zum Dunkelrothglühen erhitzt, sodann die Schicht Natronkalk zwischen der Substanz und der am Ende befindlichen Zuckernatronkalkmischung, dann die Substanz und zwar so, dass ein continuirlicher langsamer Gasstrom erhalten wurde. Sobald die Entwicklung aufhörte, wurde die Zuckernatronkalkmischung erhitzt, um durch die daraus entwickelten Gase den Rest des Ammoniaks aus der Röhre auszutreiben. Es ergaben drei Analyse 46,2; 46,1 und 46,3 % Stickstoff, während sich 46,6 berechnen. Die Abhandlung enthält ferner die Beschreibung einiger Versuche, wodurch gezeigt werden soll, dass in der That Dissociation und Verbrennung von Ammoniak die beiden Fehlerquellen sind, welche die früher beobachteten falschen Resultate veranlasst haben. Sodann enthält dieselbe einige Literaturangaben die sich auf die Will-Varrentrapp'sche Methode beziehen. Noch ausführlicher hat letztere Giovanni Musso [1]) zusammengestellt in einer Abhandlung über die Bestimmung des Stickstoffs in der Milch und ihren Producten. Resultate, welche Verf. bei Analysen nach den Methoden von Dumas und von Varrentrapp und Will erhielt, ergaben alle Male ein kleines Deficit an Stickstoff, wenn mit Natronkalk verbrannt wurde.

1) Z. anal. Ch. **16**, 406.

G. Brügelmann [1]) beschreibt einige Modificationen seines Verfahrens zur gleichzeitigen Bestimmung von **Phosphor, Arsen, Schwefel, Chlor, Brom** und **Jod** in organischen Verbindungen [2]).

Eine von H. Weidel und M. v. Schmidt [3]) vorgeschlagene, sehr einfache Modification der **Sauer'schen Schwefelbestimmungsmethode** gestattet, nach den mitgetheilten Beleganalysen sehr genaue Ermittlungen des Schwefelgehaltes organischer Verbindungen. Die Substanz wird in einem Schiffchen, das in einer Verbrennungsröhre liegt, falls sie aschegebende Bestandtheile enthält mit Borsäure gemengt, langsam im Sauerstoffstrom erhitzt; die Dämpfe werden über glühenden platinirten Asbyst geleitet und dann in Bromwasser aufgefangen. Aller Schwefel erscheint in Letzterem als Schwefelsäure.

W. Klobukowski [4]) zeigte, dass das Verfahren von E. Kopp [5]) zur **Bestimmung von Halogenen** in organischen Verbindungen sehr einfach ist und genaue Resultate gibt. Auf eine kleine, lediglich manuelle Behandlung die Sache betreffende Modification des Kopp'schen Verfahrens sei verwiesen.

Krystallmessungen (Groth's Zeitschrift Bd. 1 und 2).

Triäthylselenchlorid-Platinchlorid (L. v. Pieverling, Berl. Ber. **9,** 1471), monosymmetrisch. W. Schimper pag. 218.

Chloralid, monosymmetrisch. C. Bodewig, p. 594.

Dichloracrylsäure, monosymmetrisch. C. Bodewig, p. 595.

Citrabrom- und Itabrombrenzweinsäure, monosymmetrisch. A. Arzruni, p. 439 und 441.

Succinylobernsteinsäure-Aethylester (Herrmann, Jahresber. f. r. Ch. 1875, 171), asymmetrisch. A. Arzruni, p. 449.

Hexacetylmannit, rhombisch. Bouchardat, p. 95, s. a. Compt. rend, **84,** 34.

Rohrzuckerkrystalle, optische Untersuchung. L. Calderon, pag. 73 und Pogg. Ann. Beibl. **1,** 339.

Melezitose, monosymmetrisch. A. Villiers, p. 95, s. a. Compt. rend. **84,** 35.

Inosit, $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$, monosymmetrisch. Tanret und Villiers mit Bemerkungen hierzu von P. Groth, p. 406.

Hydrazinderivate (Emil Fischer, Berl. Ber. **9,** 880 u. ff.), p-Tolylhydrazin, rhombisch. Nitrosoäthylphenylharnstoff, Aethylphenylsemicarbazid und Benzylenphenylhydrazin, monosymmetrisch. Diäthylphenylhydrazoniumbromid, rhombisch. A. Arzruni, p. 386.

1) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 109.
2) Z. anal. Ch. **16,** 1.
3) Berl. Ber. **10,** 1131. Wien. Ber. **75,** II. 835.
4) Berl. Ber. **10,** 290.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 94.

Thiodiglycolamid, $S=\left(CH\begin{smallmatrix}COOH\\NH^2\end{smallmatrix}\right)^2$, tetragonal und Selenodiglycolsäure, $Se=(CH^2\text{-}COOH)^2$ (E. Schulze, Berl. Ber. **8**, 773) monosymmetrisch. A. Arzruni, p. 447 u. 448.

Hydrocyancarbodiphenylimid $\begin{smallmatrix}C^6H^5\text{-}N\\C^6H^5\text{-}N\end{smallmatrix}\!\!>C<\!\!\begin{smallmatrix}CN\\CN\end{smallmatrix}$, (Laubenheimer und Göring), Schmp. 137°, monosymmetrisch. C. Bodewig, p. 593.

Salzsaures Glycosamin (Ledderhose, Berl. Ber. **9**, 1200), monosymmetrische Krystalle mit deutlicher Hemimorphie. H. Bücking, p. 304.

Diimidoanisnitril, $C^{20}H^{26}O^3N^2$ (dargestellt von H. Schäuffelen, Münch. Ber. 1877, Juli), monosymmetrisch. C. Haushofer, **2**, 93.

m-Bromnitrobenzol, Schmp. 56,4°, rhombisch; isomorph mit m-Chlornitrobenzol. Nitro-m-bromnitrobenzol (NO^2 1 u. 2; Br 4) monosymmetrisch, isomorph mit dem entsprechenden Nitro-m-chlornitrobenzol. Nitro-p-dichlorbenzol, Schmp. 54,5 (Jungfleisch), asymetrisch. Nitro-m-dibrombenzol (Br 1 u. 3; NO^2 5), Schmp. 104,5, monosymmetrisch. Dinitrochlorbenzol, (Cl 1; NO^2 2 u. 4); a-Modification, Schmp. 50°, rhombisch; b-Modification, Schmp. 43°, rhombisch, sphenoïdisch-hemiëdrisch. C. Bodewig, p. 587—593.

Triphenylamin, monosymmetrisch. A. Arzruni, p. 451.

Acetanilid, rhombisch, tafelförmig. G. H. Bücking, p. 304.

p-Bromanilin, rhombische Pyramiden. A. Arzruni, p. 301.

p-Nitroacetanilid, rhombisch. A. Arzruni, p. 444.

Unterschwefligsaures Phenylacediamin (Bernthsen, Ann. Ch. **184**, 323), monosymmetrisch. G. vom Rath, p. 222.

Phenolschwefelsaure Salze (E. Baumann). Phenolschwefelsaures Kalium, rhombisch; Resorcinätherschwefelsaures Kalium, asymmetrisch; Hydrochinonmonoätherschwefelsaures Kalium, rhombisch. C. Bodewig, p. 583 bis 585.

Phenol-p-sulfosaures Kalium, rhombisch. C. Bodewig, p. 585.

Bromnitrophenol (OH 1; NO^2 2; Br 4), Schmp. 88°; Dibromnitrophenol (OH 1; NO^2 2; Br 4; Br. 6), Schmp. 117,5°; Bromjodnitrophenol (OH 1; NO^2 2; Br 4; J 6) und Dinitrobromphenol (Körners; OH 1; NO^2 2; Br 4; NO^2 6), Schmp. 85,6°, sind monosymmetrisch. A. Arzruni, p. 436 u. ff.

o-Nitrobenzoësäure, asymmetrisch. C. Haushofer, p. 503.

o-Nitrobenzoësaures Barium $+4H^2O$, asymmetrisch. C. Haushofer, p. 504.

o-Amidobenzoësäure, rhombisch. C. Haushofer, p. 505.

p-Nitrobenzoësaures Barium $+5H^2O$, monosymmetrisch. H. Bücking, p. 390 und C. Haushofer, p. 506.

m-Nitrobenzoësäure, monosymmetrisch. H. Bücking, p. 391 und C. Haushofer, p. 505.

o- und p-Nitrobenzoësäureäthyläther, asymmetrisch; m-Nitrobenzoësäureäthyläther, monosymmetrisch. A. Arzruni, p. 451 u. ff.

Zimmtsäure, monosymmetrisch. A. Arzruni, p. 451.

p-Brom-m-sulfophenylpropionsäure, rhombisch; deren saures Calciumsalz $+8H^2O$, monosymmetrisch; deren saures Bariumsalz $+8H^2O$ asymmetrisch. C. Haushofer, Bd. **2**, p. 91.

Saures m-sulfophenylpropionsaures Barium $+5H^2O$, asymmetrisch. C. Haushofer, **2**, 92

Tetracetylchinasäureäther, rhombisch mit sphenoëdrischer Hemiëdrie. W. F. Hillebrand, p. 303.

Triphenylbenzol, rhombisch. A. Arzruni, p. 445.

Kohlenwasserstoff $C^{13}H^8$ (C. de la Harpe und W. A. van Dorp, Jahresber. f. r. Ch. 1875, 322), rhombisch. A. Arzruni, p. 447.

Diacetylphenolphtaleïn (Baeyer, Berl. Ber. **9**, 1232), tetragonale Prismen; circularpolarisirend. C. Bodewig, p. 72.

Wasserfreies Codeïn, rhombisch mit hemiëdrisch-sphenoëdrischer Ausbildung. A. Arzruni, p. 302.

Patchoulicampher, Schmp. 59°, hexagonal. J. de Montgolfier, p. 95, s. a. Compt. rend. **84**, 88.

Gurjunharz (siehe Aet. Pflanzenstoffe dieses Bds.), asymmetrisch. H. Bücking, p. 390.

Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

Allgemeines.

Nachdem Berthelot im vorigen Jahre [1]) den Benzolgehalt des Pariser **Leuchtgases** bestimmt und gefunden hatte, dass der Leuchteffekt desselben wesentlich auf den Benzolgehalt desselben zurückzuführen sei, während Aethylen diessbezüglich sehr zurücktrete beschreibt er nun [2]) einige Versuche im Detail, welche die Berechtigung und Ge-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 112.
3) Compt. rend. **84**, 571. Bull. soc. chim. **27**, 535. Ann chim. phys. [5], **12**, 289.

nauigkeit der von ihm damals angewandten Untersuchungsmethode erhärten sollen. Berthelot zeigt, dass die Absorption, welche Leuchtgas bei Berührung mit rauchender Salpetersäure erfährt lediglich einem Verschwinden des Benzoldampfes aus dem Gase entspricht. Wenn auch Propylen und Allylen, sowie Aethylen von rauchender Salpetersäure angegriffen werden, so ist doch einerseits die Menge der beiden Ersten zu gering, andererseits die Berührung des Gases mit Salpetersäure zu kurz, als dass ein erheblicher Fehler gemacht werden müsste. Um diess zu constatiren hat B. verschiedene Gase und Gasgemische der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure in der Weise ausgesetzt wie es in der pag. 142 sub 4 citirten Abhandlung beschrieben ist; 1) Wasserstoff; 2) Wasserstoff (95,8%) mit etwas Benzoldampf (4%); 3) Wasserstoff mit Aethylen; 4) Aethylen. Stets wurden die Gase oder Gasgemenge sowohl direct als auch nach der Berührung mit rauchender Salpetersäure, wobei die Absorption gemessen worden war, im Eudiometer verbrannt. Bei 1, 3 und 4 ergab sich überhaupt keine nennenswerthe Absorption durch Salpetersäure, bei 2 entsprach sie fast ganz genau dem Procentgehalt des Gases an Benzoldampf. In einem fünften Versuche wurden dann Wasserstoff 91,3%, Aethylen 5,1%. Benzol 3,4% und Stickstoff 0,2% mit einander gemischt und wie vorher untersucht. Die Absorption durch Salpetersäure ergab eine Volumverringerung von 3,6% und das restirende Gas lieferte bei der Detonation im Eudiometer 5,3% Aethylen, während die Absorption desselben durch Brom 5,5% Volumenverminderung ergab. Ferner kommt Berthelot auf die Anwendung der Schwefelsäure in der Analyse des Leuchtgases. Da conc. Schwefelsäure nicht allein Aethylen sondern auch Benzoldampf absorbirt, so verwirft er sie vollständig; ebenso ist eine Säure $H^2SO^4 + \frac{1}{4}H^2O$ aus dem gleichen Grunde nicht tauglich, jedoch erwies sich eine Säure $H^2SO^4 + H^2O$ (spec. Gew. 1,781 bei 14°) als ganz brauchbar, insofern eine Absorption von Benzoldampf nicht eintrat, jedoch beim Schütteln des Gases mit der Säure nach drei Minuten alles Propylen, nach 25 Minuten auch alles Acetylen daraus verschwunden war. Aethylen ward nur sehr unvollständig absorbirt. Auch verdünnte Schwefelsäure $H^2SO^4 + 2H^2O$ absorbirt das Propylen langsam, noch langsamer aber das Acetylen, während sie augenblicklich auf Aetherdampf wirkt. Die Säure $H^2SO^4 + H^2O$ eignet sich also vortrefflich zur Trennung des Propylens und Acetylens von Benzol. Zum Schluss führt B. noch eine Analyse des Pariser Leuchtgases an: 100 Vol. Leuchtgas, Mittags 5 Uhr gesammelt mit Kalilauge gewaschen gaben bei der Verbrennung 57,5 Vol. CO^2 und 216 Vol., Veringerung nach der Detonation. Dasselbe Gas wurde mit Salpetersäure behandelt. Absorption 2,9 Vol. Rückstand 97,1 Vol; daraus CO^2 41,8 Vol.

und totale Volumverminderung 190 Vol. Daraus folgt, dass dem durch Salpetersäure absorbirten Volum 2,9 entsprechen: 57,5—41,8 = 15,7 Vol. CO^2 und 216,0—190,0=26,0 Vol. Contraction. Diese Zahlen verhalten sich wie 1 : 5,4 : 8,9, während die Formel

$$C^6H^6+15O=6CO^2+3H^2O$$

das Verhältniss 1 : 6 : 8,5 verlangt. Diese Uebereinstimmung zeigt, dass das absorbirte Gasvolumen Benzoldampf war.

Nachdem T. Akestorides[1]) constatirt hatte, dass beim Durchleiten von Leuchtgas durch gut abgekühlte rothe rauchende Salpetersäure neben Nitrobenzol und Nitrotoluol Oxalsäure in reichlicher Menge entsteht untersuchte derselbe das Verhalten verschiedener Kohlenwasserstoffe gegen Salpetersäure. Beim Durchleiten von Benzoldampf mit CO^2 oder H durch rothe rauchende Salpetersäure bildete sich keine Oxalsäure, dagegen wird dieselbe erzeugt aus Toluol sowie Xylol; wobei sich gleichzeitig **Nitroproducte** bilden. Entgegen den Beobachtungen Berthelot's (siehe oben) fand T. A. dass Aethylen nicht allein durch rothe, sondern auch durch farblose, rauchender Salpetersäure stark absorbirt und oxydirt wird, wobei neben Oxalsäure und Wasser stets Kohlenoxyd entsteht. Bezüglich des Aethylens kommt L. Chevron[2]) zu einem ähnlichen Resultat, insofern er constatirt, dass dasselbe durch Salpetersäure unter Bildung von Oxalsäure oxydirt wird. Bemerkenswerth ist ferner, dass L. Ch. auch aus Acetylen und Untersalpetersäure Oxalsäure, wenn auch in geringerer Menge sich bilden sah.

Auf einige Abhandlungen von Berthelot über die gasförmigen Producte der trockenen Destillation[3]) und die Analyse des Leuchtgases[4]) ist früher[5]) schon verwiesen worden.

Nach W. C. Young's[6]) Versuchen verbrennt der im Leuchtgase vorkommende Schwefel nicht zu SO^2, sondern zu H^2SO^4 sobald hinreichend Wasserdampf vorhanden ist. Zu dem gleichen Resultate kommen C. Heisch[7]) und G. W. Wigner[8]).

T. S. Humpidge berichtet (Chem. Soc. Journ. Juni 1877) über das **Londoner Leuchtgas.** Er giebt zahlreiche Analysen und Lichtstärkemessungen.

Ueber die volumetrische Bestimmung des Schwefels und Ammoniaks im Leuchtgas. (H. E. Sadler und B. Silliman[9]).)

1) J. pr. Ch. **15,** 62.
2) Bull. Acad. Belg. [2], **43,** 193.
3) Ann. chim. phys. [5], **10,** 169.
4) Ann. chim. phys. [5], **10,** 187. Monit. scient [3], **7,** 651.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 112.
6) Arch. Pharm. [3] **11,** 459; aus Americ. Chem. October 1876, 149; The Analyst, November 1877 Nro. 20, 135.
7) The Analyst, Nov. 1877, Nro. 133.
8) ibid. 138.
9) Americ. Ch. **7,** 349.

Eine Notiz von Berthelot [1]) enthält eine genaue Beschreibung der Manipulationen bei Anwendung des Broms in der **Gasanalyse.**

Ein **weisses Gusseisen** ergab S. Cloëz [2]) beim Auflösen in Salzsäure, spec. Gew. 1,12, eine grössere Menge flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe. Als 200 Kilo dieses Eisens in verdünnter Schwefelsäure (66 ° B. mit 5 Thln. H^2O) gelöst wurden, entstanden 640 Gr. flüssiger Kohlenwasserstoffe, welche sich in den ersten Waschflaschen condensirten, 2780 Gr. Bromide der Aethylenkohlenwasserstoffe, 532 Gr. Sumpfgaskohlenwasserstoffe, 3800 Gr. in Wasser unlöslichen Rückstand und 408 Gr. ölige Producte, welche aus dem Auflösungsrückstande durch Alkohol ausgezogen und durch Wasser aus der alkoholischen Lösung gefälltworden waren. S. C. untersuchte zunächst nur die Sumpfgaskohlenwasserstoffe und gibt an davon isolirt zu haben: $C^{10}H^{22}$, Sdp. 155—160 °, Dpfd. 5,132, spec. Gew. 0,760 bei 15 °; $C^{11}H^{24}$, Sdp. 178—180 °, spec. Gew. 0,769, Dpfd. 5,521; $C^{12}H^{26}$, Sdp. 195—198, spec. Gew. 0,782; $C^{13}H^{28}$, Sdp. 215—220 °, spec. Gew. 0,793; $C^{14}H^{30}$, Sdp. 234—238 °, spec. Gew. 0,812; $C^{15}H^{32}$, Sdp. 258 °, spec. Gew. 0,83; $C^{16}H^{34}$, Sdp. 276 — 280 °, spec. Gew. 0,850.

Auf eine Notiz von Coquillion [3]) über die Anwendung des **Palladiumdrahtes** bei der Bestimmung kleiner Mengen von Kohlenwasserstoffen, welche mit Luft gemengt sind, sei verwiesen.

Umwandlung der **Aethylenkohlenwasserstoffe** in die correspondirenden Alkohole (A. Butlerow [4]).).

Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n+2}.

Paraffine. Eine vorgeschichtliche, doleritische Lava vom Aetna enthält Einschlüsse von petroleumartiger Substanz (bei 17° butterartig, bei 20° flüssige.) — O. Silvestri [5]) hat daraus zwei krystallinische Paraffine vom Schmp. 52° und 57° abgepresst. Das übrigbleibende Oel gleicht dem Steinöl, siedet von 80°—400° unter Hinterlassung von etwas asphaltartiger Substanz. Die Substanz enthält auf 100 Theile:

1) Ann. chim. phys. [5], **12,** 297.
2) Compt. rend. **85,** 1003.
3) Compt. rend. **85,** 1106.
4) Mel. ch. ph. **9,** 376. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 110.
5) Gazz. ch. it. **7,** 1.

Leichte Kohlenwasserstoffe 79°—88° Sdp.:	0,74	
Oelartige » , noch unter 0° flüssig, Sdp. 190—280°	17,23	49,92 Th.
Oelartige Kohlenwasserstoffe unter 0° fest, Sdp. 280°—cca 400°	31,95	
Krystallinisches Paraffin, Schmp. 52° . . .	19,90	42,79 Th.
» » Schmp. 57°,2 . . .	22,89	
Asphalt:		2,90 Th.
Schwefel monoklin 4,30, rhombisch 0,09		4,39 Th.

Auf eine Abhandlung von H. Abich [1]) über Paraffin enthaltende Mineralstoffe auf der apscheronschen Halbinsel muss verwiesen werden.

Cabot [2]) glaubte, der Schwefel würde mit den normalen Paraffinen bei hoher Temperatur Verbindungen eingehen. Bei Versuchen, wozu er Heptan benutzte, erhielt er jedoch nur H^2S und Kohle.

Eine technische Darstellung von **Methylchlorid** und Anwendung dieses Körpers bei der Darstellung von Methylgrün beschreiben P. Monnet und Fr. Reverdin [3]).

Bildung des Methylchlorid's, des Bromids und Jodids vgl. bei Trimethylamin. Vincent (l. c.) macht Vorschläge über Verwendung des CH^3Cl zu Kälteerzeugung etc.

Eine sehr charakteristische und empfindliche Reaction auf **Chloroform** beschreibt R. S. Tjaden Modderman [4]). Das Chloroform löst keine Spur von Kupferoxydhydrat auf, wird es aber mit Kalilauge und frisch gefälltem $Cu(OH)^2$ gelinde erwärmt, so reducirt es das Kupferoxyd zu Kupferoxydul. Zur Nachweisung von Chloroform in einer Flüssigkeit bringt man die zu untersuchende Flüssigkeit in alkoholische Kalilauge, gibt dann einen Tropfen Kupfervitriollösung zu und lässt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der anfänglich entstandene blaue Niederschlag wird allmählig, nach Verlauf von 12—24 Stunden theils roth, theils schwarz.

Versuche über die anästhesirende Wirkung von **CCl^4** hat Ch. Morel [5]) angestellt. Um es von Chloroform zu befreien schüttelte er es mit conc. Kalilauge, welche nur CCl^4 nicht angreift.

Bromchlorkohlenstoff, CCl^3Br, erhielt J. H. van't Hoff [6])

1) Mel. ph. ch. **9**, 513.
2) Ch. News **36**, 114. Arch. Pharm. [3], **11**, 178, aus Americ. Ch. Juli 1876, 20.
3) Compt. rend. **85**, 1181.
4) Maandblad voor Natuurwetenschappen Jahrg. 6 Nro. 9.
5) Compt. rend. **84**, 1460.
6) Berl. Ber. **10**, 678.

beim mehrstündigen Erhitzen von trichloressigsaurem Kalium mit Brom, nach der Gleichung:

$$CCl^3\text{-}COOK + Br^2 = CCl^3Br + CO^2 + KBr.$$

Nebenbei bilden sich etwas C^2Cl^6. Chlorjod wirkt nur sehr schwierig ein; wahrscheinlich bildet sich CCl^4. Jod gab C^2Cl^6.

Spec. Gew. des **Bromoforms** (Sdp. 149—150°) bei 14,5° ist gleich 2,775 (E. Schmidt[1])).

H. Klinger[2]) hat durch Erhitzen von **CH^3J mit Schwefel,** Trimethylsulfinjodid neben andern Producten erhalten. 2 Mol. CH^3J und 1 Mol. S wurde auf 160—190° erhitzt.

Methazonsäure nannte M. T. Lecco[3]) ein aus dem Natriumnitromethan entstehendes Product. Das Natriumsalz der Säure gibt mit schweren Metallsalzen folgende Fällungen. Essigs. Blei gelb; $ZnSO^4$ weiss; $CdSO^4$ hellgelb; $CuSO^4$ dunkelgrün; $HgNO^3$ schwarz; $HgCl^2$ gelb; $AgNO^3$ eigelb (sehr bald, aber doch wesentlich langsamer als Nitromethansilber, schwarz werdend). Das Quecksilbersalz wurde einmal analysirt und ergab die Formel $C^2H^3N^2O^3\text{-}Hg\text{-}Cl$. Um die Zusammensetzung der so leicht zersetzbaren, desshalb schwierig rein zu erhaltenden Säure zu controliren hat nun O. Kimich[4]) die Darstellung gemischter Azoverbindungen[5]) aus methazonsaurem Natrium unternommen. Methazonsaures Natrium und Diazobenzolnitrat wurden in Lösung gemischt, wobei sich die Azophenylmethazonsäure, $C^6H^5\text{-}N^2\text{-}C^2H^3N^2O^3$, als flockiger, orangerother Niederschlag abscheidet, der zuerst gewaschen und dann in Kalilauge gelöst wird. Diese alkoholische Lösung wird mit Thierkohle mehrmals behandelt um die fast immer entstehenden Harze zu entfernen und dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei die Säure in ziemlich reinem Zustande ausfällt. Aus Alkohol und Aether krystallisirt sie in schön orangerothen, bei 164° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzenden Nadeln; stärker erhitzt verpufft sie unter Verbreitung eines gelben Rauches. In Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Alkalien lösen sie zu intensiv rother, conc. Schwefelsäure zu gelber Lösung auf. Das Natriumsalz, eine rothe Krystallmasse in Alkohol unlöslich entspricht der Formel $C^8H^7N^4O^3Na + NaOH + H^2O$ oder $C^8H^6N^4O^3Na^2 + 2H^2O$. Dessen Lösung gibt mit $CuSO^4$ grüne, $CdSO^4$ gelbe, $ZnSO^4$ orangegelbe, $HgCl^2$ hellgelbe, $HgNO^3$ schwarze, $AgNO^3$ rothbraune, bald schwarz werdende Fällung. Bariumsalz,

1) Berl. Ber. **10**, 193.
2) Berl. Ber. **10**, 1880.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 113.
4) Berl. Ber. **10**, 140.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 237.

$(C^8H^7N^4O^3)^2Ba + Ba(OH)^2$ oder $C^8H^6N^4O^3Ba + H^2O$, ist ein schön purpurrothes Pulver. Azo-p-tolylmethazonsäure, $C^6H^4\langle^{CH^3}_{N^2-}$ $-C^2H^3N^2O^3$, aus p-Diazotoluolnitrat und methazonsaurem Natrium, bildet schöne, orangefarbige, bei 154° unter Zersetzung schmelzende, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Nadeln. Eine Reduction der Methazonsäure mit Natriumamalgam ergab kein entscheidendes Resultat, insofern von den Reactionsproducten nur Ammoniak identificirt werden konnte.

Monochloräthylenchlorid soll sich nach Heinrich Brunner und Rudolf Brandenburg [1]) in ätherischer Flüssigkeit mit Na heftig zersetzen nach der Gleichung:

$$4\begin{matrix}CH^2Cl\\|\\CHCl^2\end{matrix} + 4Na^2 = 8NaCl + \begin{matrix}CH\\|||\\CH\end{matrix} + \begin{matrix}CH^2\\||\\CH^2\end{matrix} + 2\begin{matrix}CHCl\\|\\CHCl\end{matrix} + H^2.$$

Dichloräthylen wurde nicht isolirt, sondern blieb bei der Destillation der Reductionsmasse im Aether gelöst und schied sich nach längerem Stehen in polymerisirtem Zustande ab. Der Versuch aus $C^2H^3Cl^3$, C^6H^5Br und Na Styrol zu erhalten gab nur Diphenyl und undefinirte Producte.

Tetrabromäthane siehe bei Brenzweinsäuren und pag. 151.

Normalnitrobutan, aus Normalbutyljodid (Sdp. 124—127°) und Silbernitrit ist nach Jul. Züblin [2]) eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit, welche auf Wasser schwimmt und bei 151—152° (corr.) unzersetzt siedet. Sein Dampf zeigt Neigung zu explodiren; es ist eine schwache Säure, löst sich in conc. Kalilauge auf und wird durch Säuren wieder abgeschieden. Gibt bei Reduction mit Zinn- und Salzsäure Normalbutylamin, dessen Chlorhydrat die eigenthümliche Eigenschaft hat alkalische Kupfer-, Silber- und Quecksilberlösungen mit grosser Leichtigkeit zu reduciren. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° spaltet sich das Normalnitrobutan in Hydroxylamin und normale Buttersäure. Die Normalbutylnitrolsäure ist ein gelbliches Oel, das sich in Alkalien mit intensiv rother Farbe löst. Monobromnitrobutan, $CH^3-CH^2-CH^2-CHBrNO^2$, aus Normalnitrobutannatrium und Brom dargestellt, ist ein schweres, schwachgelbliches Oel mit dem charakteristischen Geruch der gebromten Nitrofettkörper; es siedet unter ganz geringer Zersetzung bei 180—181° (corr.) und besitzt saure Eigenschaften; mit Wasserdämpfen flüchtig. Normales Dibromnitrobutan, $CH^3-CH^2-CH^2-CBr^2NO^2$, bei Einwirkung von Brom auf Normalnitrobutan bei Gegenwart von Kalilauge entstehend, bildet ein schweres, gelbliches Oel, von stechendem Geruch, mit Wasserdämpfen flüchtig und unter bedeutender Zer-

1) Berl. Ber. **10,** 1496. 2) Berl. Ber. **10,** 2083.

setzung bei 203—204° (corr.) siedend. In Kalilauge unlöslich. Normaldinitrobutan, $CH^3_CH^2_CH^2_CH(NO^2)^2$, aus Monobromnitrobutan und KNO^2 in alkalischer Lösung beim Ansäuern fallend. Dabei scheint sich vorübergehend ein Brompseudonitrol zu bilden, worauf einige eigenthümliche Farbenveränderungen hinweisen, welche man beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit beobachtet. Um die Dinitroverbindung rein zu erhalten, löst man das zuerst gefallene wieder in Kalilauge auf, wobei man dieselben Farbenveränderungen, jedoch in umgekehrter Reihenfolge beobachtet, wie zuvor; hienach säuert man an und fällt das Dinitrobutan als gelbliches, bei ca. 190° unter Zersetzung siedendes Oel. Seine Salze wurden analysirt; sie sind nicht explosiv. Kaliumsalz, $C^4H^7K(NO^2)^2$, goldgelbe, glänzende Blättchen, krystallisirt aus wässeriger Lösung in rechtwinkligen Tafeln. Silbersalz, $C^4H^7Ag(NO^2)^2$, aus Kaliumsalz und Silbernitrat durch Fällung erhalten, krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, tiefgelben, glänzenden, dichroistischen Blättern, die in reflectirtem Lichte blauviolett erscheinen. Normalmonobromdinitrobutan, aus Dinitrobutan und Bromwasser, war nicht rein zu erhalten, da es nicht unzersetzt flüchtig ist.

Isomonobromnitrobutan, $(CH^3)^2{=}CH_CHBrNO^2$, aus Isonitrobutannatrium und Brom dargestellt, bildet ein schweres Oel, das in allen Eigenschaften seinem Isomeren gleicht. Sdp. 173—175° (corr.) Isodinitrobutan, analog dem Normaldinitrobutan erhalten (siehe oben) ist ein gelbliches, nicht unzersetzt destillirendes Oel. Sein Dampf brennt ohne Explosion, mit fahlgesäumter, leuchtender Flamme. Salze sind nicht explosiv. Kaliumsalz, $(CH^3)^2{=}CH_CK(NO^2)^2$, gelbe, in Wasser leicht lösliche Nädelchen. Silbersalz, $C^4H^7Ag(NO^2)^2 + {}^1/_2H^2O$, gelbe, lebhaft glänzende, sehr lichtempfindliche Nadeln. Isomonobromdinitrobutan, $(CH^3)^2{=}CH_CBr(NO^2)^2$, bildet farblose, glasglänzende, kampherähnliche Massen von stechendem Geruch. Schmp. 38°; verflüchtigt sich leicht; mit Wasserdämpfen destillirbar. Alkalien zersetzen es leicht unter Bildung von Alkalisalzen des Isodinitrobutans. Isonitrobutylazophenyl aus Isonitrobutankalium und Diazobenzolnitrat; gelbes Oel, in Alkalien mit schön gelbrother Farbe löslich. (Jul. Züblin [1])).

C. Schorlemmer [2]) erhielt beim **Bromiren normalen Hexans** und Heptans die secundären Bromide $\left.\begin{matrix}C^4H^9\\CH^3\end{matrix}\right\rangle CHBr$ und $\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\CH^3\end{matrix}\right\rangle CHBr$. Daraus wurden Essigäther und Alkohole bereitet an welchen folgende Siedepunkte beobachtet wurden.

---

1) Berl. Ber. **10**, 2087. 2) Ann. Ch. **188**, 249.

Secund. Hexylbromid	143—145°	Secund. Heptylbromid	165—167°
» Hexylacetat	146—150°	» Heptylacetat	169—171°
» Hexylalkohol	136—140°	» Heptylalkohol	155—157°.

Einsäurige Alkohole.

Ueber einige nunmehr ausführlich beschriebene Versuche von A. und M. Saytzeff, Sorokin und Kanonnikoff ist schon früher berichtet worden. M. Saytzeff, Synthese des Diallylcarbinols [1]); J. Kanoninkoff und A. Saytzeff, Einwirkung eines Gemisches von Allyl- und Aethyljodid und Zink auf Aethylformiat [2]); M. und A. Saytzeff, Synthese des Allyldimethylcarbinols [3]); B. Sorokin, Synthese des Diallylmethylcarbinols [4]); M. Saytzeff, Synthese der Diallyloxalsäure [5]); J. Kanonnikoff und M. Saytzeff, Darstellung von Allyljodid [6]).

Im Anschluss an diese Abhandlungen stellt A. Saytzeff [7]) einige theoretische Betrachtungen an über die Entstehung der beschriebenen Verbindungen, über die Wirkung des Zinks auf Allyljodid u. s. w.

Verhalten des **Sulfurylchlorids gegen Alkohole** (P. Behrend [8])).

In einer grösseren Abhandlung hat A. Cahours [9]) seine Untersuchungen über **Sulfine** beschrieben. Ueber dieselbe ist schon früher berichtet worden [10]).

Die bei der Verarbeitung der Rübenzuckermelasse auf Alkohol verbleibenden Rückstände, Vinasse genannt, hat C. Vincent [11]) technisch besser auszubeuten versucht, als dies seither geschehen, wo man einfach durch Eindampfen und Verbrennen Kaliumcarbonat daraus bereitete. C. V. unterwirft die weit eingedampfte Vinasse der (trockenen) Destillation und gewinnt dabei vor Allem **Methylalkohol.** Aus 100 Kilo Vinasse erhielt Er 1,4 Liter Methylalkohol von 90°. Ausserdem traten als Producte noch auf ein Gemisch von Gasen (46,18 % CO^2, 11,77 % CO, 33,9 % H, 8,17 % CH^4), Trimethylamin (100 Kilo Vinasse geben ca. 1,8 Kilo

1) Ann. Ch. **185,** 129; Jahresber. f. r. Ch. 1876, 141.
2) Ann. Ch. **185,** 148; Jahresber. f. r. Ch. 1875, 134.
3) Ann. Ch. **185,** 151; Jahresber. f. r. Ch. 1876, 140.
4) Ann. Ch. **185,** 169; Jahresber. f. r. Ch. 1876, 141.
5) Ann. Ch. **185,** 183; Jahresber. f. r. Ch. 1876, 171.
6) Ann. Ch. **185,** 191; Jahresber. f. r. Ch. 1876, 137.
7) Ann. Ch. **185,** 175.
8) J. pr. Ch. **15,** 23; Jahresber. f. r. Ch. 1876, 117; 120; 130.
9) Ann. chim. phys. [5], **10,** 13.
10) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 108.
11) Compt. rend. **84,** 214; Bull. soc. chim. **27,** 148.

einer gesättigten Lösung von Trimethylaminsulfat), Ammoniak (100 Kilo Vinasse geben 2 Kilo $(NH^4)^2SO^4$), Cyanmethyl, Schwefelmethyl, Blausäure, Fettsäuren (von der Ameisensäure bis zur Capronsäure), Phenol und flüchtige organische Basen (Benzol und Toluol fehlen). Indem wir auf die Beschreibung der Versuche, der Trennung und Nachweisung dieser Producte verweisen, bemerken wir noch, dass C. V. einige Mittheilungen über Eigenschaften des Trimethylamins macht, von denen hervorgehoben werden mag das Verhalten gegen Salzsäure. Leitet man Trimethylamin mit trockener Salzsäure gemischt durch eine erhitzte Glasröhre, so entstehen Methylchlorid und Salmiak.

Tellier[1]) beschreibt die fabrikmässige Darstellung des **Methyläthers.**

Monochlormethyläther, $CH^2Cl_O_CH^3$, hat C. Friedel[2]) dargestellt. Durch eine etwa 2 Cm. weite Glasröhre, welche dem intensiven, diffusen Tageslicht exponirt war, wurde in raschem Strome ein Gemisch von Methyläther und Chlorgas geleitet, wobei stets Ersterer im Ueberschuss war; die Röhre stand in Verbindung mit zwei Kühlgefässen; das erste wurde durch kaltes Wasser, das zweite durch Eis oder Kältemischung gekühlt. In dem ersten Gefäss sammelte sich das gewünschte Product und im zweiten verdichtete sich die früher beschriebene Verbindung von Methyläther mit Salzsäure. Der Monochlormethyläther ist eine brenzliche Flüssigkeit; Sdp. 59,7 ° bei 759 Mm.; der Geruch erinnert an den des Acetylchlorids; schwerer als Wasser löst er sich beim stärkeren Erwärmen unter theilweiser Zersetzung darin auf, wobei HCl, Aethylalkohol und Oxymethylen entstehen. Alkalien zersetzen ihn rasch in die gleichen Producte. Es gelang nicht, Cl durch OH zu ersetzen. Ammoniak erzeugt NH^4Cl, CH^3OH und Hexamethylenamin. Auf gepulvertes Kaliumacetat reagirt er leicht unter Bildung des Essigäthers, $CH^2\langle^{OCH^3}_{OCOCH^3}$ einer angenehm essigätherisch riechenden Flüssigkeit, vom Sdp. 117—118 °, die mit Ammoniak sich analog zersetzt wie die Chlorverbindung.

Um **Alkohol** in wässrigen Lösungen zu bestimmen, schüttelte G. Fleury[3]) dieselben mit Amylalkohol, welcher den Aethylalkohl vollständig aufnehmen soll und misst die Volumenverminderung der wässrigen Schichte.

A. P. N. Franchimont[4]) hat durch Versuche nachgewiesen, dass reiner und trockener **Aether** auch bei —80 ° nicht fest wird und dass die Bildung von Krystallen beim Abkühlen des Aethers,

1) Arch. Pharm. [3], **10,** 57 aus Journ. de Pharm. et de Chim. [4], **19,** 438.
2) Compt. rend. **84,** 247.
3) Compt. rend. **84,** 1169.
4) Berl. Ber. **10,** 830.

welche frühere Beobachter constatirt hatten, auf Beimengung von Wasser zurückzuführen ist.

Ueber die Löslichkeit des Aethers in verschiedenen Flüssigkeiten theilt H. N. Draper[1]) Folgendes mit: In gesättigter Chlorcalciumlösung ist Aether nahezu unlöslich. Destillirtes Wasser löst bei 11° den zehnten Theil seines Volumens an Aether auf, während 100 Volumina Aether bei 12° 2 Vol. Wasser aufnehmen. In Salzsäure vom spec. Gew. 1,196 bei 14° mit 38,52 % HCl löst sich Aether sehr leicht und unter bedeutender Contraction auf. 50 Vol. Aether (spec. Gew. 0,725 bei 14°) und 50 Vol. dieser Salzsäure mischen sich und geben 95 Vol. einer Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,010; dieselbe gibt an die Luft stark Dämpfe ab, ist vollkommen durchsichtig und bleibt so selbst bei 0° und bei 38°. Doch kann eine solche Salzsäure viel grössere Mengen von Aether auflösen. Um die Löslickkeit zu bestimmen wurde in wohl verschliessbaren, graduirten Röhre ein bekanntes Volumen dieser Salzsäure mit etwas mehr als der löslichen Menge Aether vermischt und damit tüchtig durchgeschüttelt, während man auf die betreffende Temperatur, bei welcher die betreffende Beobachtung gemacht werden sollte, abkühlte. Das gelöste Volumen Aether konnte dann abgelesen werden. Es ergaben sich folgende Verhältnisse. 100 Volumina Salzsäure obiger Concentration lösten

bei —10°	185,0 Vol.	Aether	bei 16°	162,5 Vol.	Aether
» 0°	177,5 »	»	» 21°	157,5 »	»
» + 8°	172,5 »	»	» 27°	150,0 »	»
» + 9°	170,0 »	»	» 32°	142,5 »	»
» +10°	167,0 »	»	» 38°	135,0 »	»

Dies gibt in Gewichtsverhältnissen: bei 0° lösen 100 Thle. Salzsäure 107,5 Thle. Aether und bei 38° 81,8 Thle. Beim Auflösen von Aether in Salzsäure erhöht sich die Temperatur beträchtlich; als 10 CC Salzsäure mit 17 CC Aether zusammenkamen, stieg die Temperatur von 11° auf 35°. Wasser fällt den Aether aus der Säure wieder zum grössten Theile aus. Die Löslichkeit des Aethers in wässriger Salzsäure ist direct proportional der Concentration der Säure. Die Löslichkeit der Salzsäure in Aether ist verhältnissmässig gering.

Tetrachloräther $CCl^3\text{—}CH\left\{\begin{matrix}Cl\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$ wird vom Cyankalium kaum angegriffen, giesst man aber in eine alkoholische Lösung des Körpers alkoholische Kalilauge, so findet unter heftiger Reaction KCl-abscheidung statt und es entsteht ein flüssiger bei 160—170° siedender, mit

1) Ch. News **35**, 87.

Brom direct verbindbarer Körper. Das gleiche Product erhält man unter denselben Umständen aus der aus Chloracetyl und Chloralalkoholat entstehende Verbindung, $CCl^3\text{-}CH\langle^{OCH^3CO}_{OC^2H^5}$ (O. Wallach [1])).

Bromäther. Fr. Kessel[2]) erhitzte Dichloräther (Aethylidenoxychlorid, $CH^3\text{-}CHCl\text{-}O\text{-}CHCl\text{-}CH^3$) (1 Mol.) mit Brom (8 Mol.) je 10 Stunden lang auf 100°, 150—190° und 190—210°. Er konnte aus der durchaus flüssigen Masse durch Rectification drei Fractionen 130—190°, 190—240° und 240—280° gewinnen. Die erstere enthielt hauptsächlich Octobromäther, die zweite Tetrabromäthan[3]) (Schmp. 52°, Sdp. 220°) und die dritte lieferte nach mehrmaligem Destilliren eine Flüssigkeit die mit Wasser in Berührung Tribromessigsäure ausschied, also wahrscheinlich Tribromacetylbromid enthielt. Lässt man Brom (2 Mol.) in offenen Gefässen bei 100° auf Dichloräther (1 Mol.) einwirken, so erhält man nach dem Verschwinden allen Broms und Erwärmen des Reactionsproductes im Wasserbade unter fortwährendem Durchleiten von Cl^2 eine syrupartige, schwachgelbliche Flüssigkeit, die an der Luft raucht, beim Destilliren und mit Wasser sich allmählig zersetzt. Diess ist Tetrabromäther. Octobromäther siedet unter 450—470 Mm. Druck bei 132—135° ohne Zersetzung. In der Absicht die Constitution der beiden Aether aufzuklären liess Fr. K. Zinkäthyl auf dieselben einwirken. Die Reaction war ungemein heftig, doch liess sich kein definirbares Product isoliren. Beim Erhitzen mit Wasser wurden beide Aether zersetzt. Ausser Bromwasserstoff ist jedoch kein Reactionsproduct angegeben. Verf. verwies auf eine demnächst erscheinende ausführliche Abhandlung. Auf Grund dieser Zersetzung mit Wasser gibt Fr. K. folgende Formel des Tetrabromäthers:

$$CH^2Br\text{-}CHBr\text{-}O\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br.$$

Beim Erhitzen des Dichloräthers mit Jod auf 100° fand gleichfalls Zersetzung statt, doch konnte bis jetzt nur constatirt werden, dass aus dem kohligen Zersetzungsproduct bei successivem Behandeln mit Aether und verdünnter Natronlauge sich Jodoform gewinnen lässt [4]).

H. Schiff [5]) beschreibt eine eigenthümliche Zersetzung des **Borsäureäthers.** Ein Präparat (ca. 25 Gr.) war in einem Stöpselglas aufbewahrt worden, dessen Hals einen Sprung bekommen hatte, durch welchen Wasserdampf eintreten konnte. Nach

1) Berl. Ber. **10,** 1529.
2) Berl. Ber. **10,** 1667.
3) Dieses Tetrabromäthan ist identisch mit dem von Bourgoin aus Dibrombernsteinsäure (Jahresber. f. r. Ch. 1874, 136) und von Bourgoin und Reboul aus Pyroweinsäure (siehe die zweibasischen Säuren d. Bds.) erhaltenen.
4) Berl. Ber. **10,** 1676.
5) Ann. Ch. **189,** 162. Gazz. chim. it. **7,** 356. Berl. Ber. **10,** 891.

Verlauf von zwei Jahren fand sich der Rand dieses Sprunges besetzt von kleinen Borsäurekrystallen, während der ganze Inhalt der Flasche in eine fast farblose, durchsichtige, glasartige Masse verwandelt worden war; diese Masse erhielt sich nun 10—11 Jahre in der gleichen Art aufbewahrt ganz unverändert. H. S. hat mit dieser Masse einige Versuche angestellt und gefunden, dass sie beim Abkühlen auf — 25 bis 30° unverändert bleibt, höchstens etwas transparenter wird; andrerseits wird sie ganz schwach opalisirend beim Erwärmen auf 150°. Vor dem Erwärmen füllte die Masse das Gefäss seiner ganzen Weite noch vollkommen an und nur oben hatte sich eine dünne Flüssigkeitsschicht angesammelt. Beim Erhitzen zog sich die Masse zusammen, wobei eine Flüssigkeit ausgepresst wurde, welche sich als eine alkoholische Lösung von Triäthylborat auswies. Beim Erhitzen wurde die Flüssigkeit wieder aufgesogen. Beim Erwärmen bildet sich ferner unter schwachem Knall ein bis in die Mitte des Gefässes sich erstreckender Sprung, dessen Wände nun eine ½ Mm. weite klaffende Spalte bilden; die Ränder des Sprunges waren scharf und glatt, wie bei zersprungenem Glas. Die Masse scheint noch ein Borsäureäther, jedoch von sehr complicirtem Zusammenhang sein zu können. B^2O^3 oder $B(OH)^3$ ist sie jedenfalls nicht.

Dass **Natriummercaptid** bei Oxydation durch Luft unter gewissen Bedingungen äthylsulfinsaures Natrium, $C^2H^5SO^2Na$ gibt ist schon früher berichtet worden [1]). P. Claessen [2]) vergleicht nun diese Substanz mit der von Wischin [3]) aus Zinkäthyl und SO^2 erhaltenen. Das Natriumsalz ist zerfliesslich und krystallisirt beim starken Eindampfen auf dem Wasserbade nur sehr undeutlich. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen, zu schuppenähnlichen Massen vereinigten Nadeln. Die Lösung derselben wird bei längerem Stehen durch die Bildung eines Oeles trübe, welches $(C^2H^5)^2S$ ist. Das Salz zersetzt sich nach Gleichung: $2C^2H^5SO^2Na = (C^2H^5)^2S + Na^2SO^4$. Salpetersäure oxydirt das Natriumsalz unter Bildung von Aethylsulfosäure, Aethylsulfon und Schwefelsäure. Wird es mit Monochloressigäther erhitzt, so entsteht Aethylsulfoessigäther, $C^2H^5\text{-}SO^2\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5$, ein farbloses, nicht ohne Zersetzung siedendes Oel. Wird eine Lösung von äthylsulfinsaurem Natrium oder Zink mit Brom versetzt, so wird dieses sogleich absorbirt und es setzt sich ein Oel auf dem Boden des Gefässes ab. Diess ist Aethylsulfonsäurebromid; zugleich werden kleine Mengen von Aethylsulfon gebildet. Jod wirkt ähnlich auf das Natriumsalz ein. Das gebildete Jodid ist jedoch schwer rein zu erhalten.

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 123.
2) J. pr. Ch. **15**, 222.
3) Ann. Ch. Ph. **139**, 364.

Methylmercaptid, $C^2H^5SCH^3$, hat Peter Claesson [1]) durch Einwirkung von CH^3J auf Natriummercaptit dargestellt. Es siedet bei 64°; spec. Gew. 0,837 bei 20° [2]). Bei vorsichtiger Oxydation mittelst Salpetersäure liefert es Aethylmethylsulfon, $\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right\rangle SO$, welches in Verbindung mit HNO^3 einen farblosen, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbaren Syrup und in freiem Zustande ein farbloses, geruchloses Oel darstellt. Methylenmercaptid, $\left.\begin{matrix}C^2H^5{-}S\\C^2H^5{-}S\end{matrix}\right\rangle CH^2$, aus Natriummercaptid und Methylenjodid ist ein farbloses, übelriechendes, bei 184° unzersetzt siedendes Oel von spec. Gew. 0,987 bei 20°, welches von Salpetersäure sehr rasch zu Aethylsulfonsäure oxydirt wird. Methenylmercaptid, $\left.\begin{matrix}C^2H^5S\\C^2H^5S\\C^2H^5S\end{matrix}\right\rangle CH$, aus Natriummercaptid und Chloroform ist ebenfalls flüssig, kann aber auch im Vacuum nicht destillirt werden. Salpetersäure oxydirt es zu Aethylsulfonsäure. Ueber eine grössere Reihe anderer Mercaptide ist schon berichtet worden [3]). Aus einer hierauf bezüglichen Mittheilung P. Claesson [4]) heben wir nun Folgendes hervor: Kohlenstoffmercaptid, $(C^2H^5S)^4C$, wird am besten erhalten, indem man die berechnete Menge von metallischem Natrium in Alkohol löst, dann Mercaptan und CCl^4 zugiebt. Sehr bald scheidet sich unter lebhafter Wärmeentwicklung NaCl aus und dann lässt sich nach Verjagen des meisten Alkohols durch Wasser dieser Körper als lichtgelbes, eigenthümlich riechendes Oel, vom spec. Gew. 1,01 fällen; es zersetzt sich beim Destilliren; dabei entsteht hauptsächlich Aethyldisulfid. Dikohlenhexamercaptid, $(C^2H^5S)^6C^2$, entsteht ähnlich wie die vorige Verbindung und gleicht dieser. Dikohlentetramercaptid, $(C^2H^5S)^4C^2$, bildet sich wie die vorigen Verbindungen, doch erst beim Erhitzen auf 100°. Es krystallisirt in wasserklaren, sehr schönen Rhomboëdern; Schmp. 54°; riecht nur schwach.

Orthothioameisensäureäthyläther, $CH(SC^2H^5)^3$, (siehe oben) hat S. Gabriel [5]) durch längere Digestion von Natriummercaptid mit überschüssigem Chloroform erhalten. Nachdem beide 12 St. mit einander erhitzt waren wurde mit Salzsäure versetzt und das sich ausscheidende, Mercaptan und Chloroform haltende Oel zuerst bis 150° erhitzt, dann mit Wasserdämpfen destillirt und schliesslich mit Chlorcalcium getrocknet. Der so erhaltene Aether ist ein leicht beweg-

1) J. pr. Ch. **15**, 174.
2) Carius (Ann. Ch. Ph. **119**, 313) fand 58,5—59,5°.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 123.
4) J. pr. Ch. **15**, 193.
5) Berl. Ber. **10**, 186.

liches, hellgelbes Liquidum, von widerlichem Knoblauchgeruch; lässt sich nicht durch fractionirte Destillation reinigen; die Hauptmenge siedet zwar bei 200—240°, doch trübt sie sich beim Stehen; die letzten Antheile zwischen 240 und 265° sind in Folge von Zersetzung tief gelb gefärbt, während im Siedekolben ein kohliger Rückstand bleibt. Rauchende Salzsäure zersetzt den Aether in Mercaptan und Ameisensäure. (Ueber analoge Phenylverb. siehe bei Benzol.)

Ueber eine Mittheilung von L. v. Pieverling [1]) zur Kenntniss der **Selenäthylverbindungen** wurde schon früher berichtet [2]).

Aethylcarbylamin verbindet sich nach Tscherniak [3]) direct mit Brom, wenn man beide mit Schwefelkohlenstoff verdünnt mit einander zusammenbringt und dann den CS^2 verjagt. Das Dibromäthylcarbylamin ist eine schwere, farblose Flüssigkeit, deren Geruch nur schwach an den des Carbylamins erinnert; es ist nicht ohne Zersetzung destillirbar; zersetzt sich an feuchter Luft, wobei ein Gas entsteht dessen Geruch dem des $COCl^2$ gleicht.

Bildung von **norm. Butylalkohol** bei der Gährung siehe bei Glycerin.

Linnemann und v. Zotta hatten seiner Zeit [4]) angegeben bei Einwirkung von salpetriger Säure auf normales Butylamin nur **primären Isobutylalkohol** erhalten zu haben. V. Meyer, J. Barbieri und Fr. Forster [5]) zeigen nun, dass das normale Butylaminchlorhydrat mit $AgNO^2$ sich in ganz analoger Weise umsetzt, wie das normale Propylamin [6]). Es bildet sich abgesehen von Stickstoff, Wasser und dem Nitrosamin, primärer und secundärer Butylalkohol und normales Butylen. Bezüglich der genauen Beschreibung der hierauf bezüglichen Versuche, vornehmlich der Darstellung des normalen Butylamins, der Nachweisung der beiden Alkohole neben einander, der Eigenschaften eines Butylnitrosamins sei auf die Abh. verwiesen. Durch die vorliegende Untersuchung ist der Beweis geliefert, dass die so höchst eigenthümliche Umwandlung einer normalen Butylverbindung in eine Isobutylverbindung unter den hier eingehaltenen Bedingungen nicht stattfindet, sondern dass die Reaction der HNO^2 auf normales Butylamin, wenn auch nicht sog. normal, so doch nicht anders verläuft, als die Reaction von HNO^2 auf Propylamin. Die von Erlenmeyer beobachtete Umwandlung von normalbuttersaurem Calcium in isobuttersaures Calcium [7]) versuchen die Autoren durch eine supponirte Zersetzung des ersten Calciumsalzes

1) Ann. Ch. **185,** 331.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 126.
3) Compt. rend. **85,** 711.
4) Ann. Ch. Ph. **162,** 3.
5) Berl. Ber. **10,** 130.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 128.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 159.

in Propan und saures kohlensaures Calcium und nachherige Wiedervereinigung der beiden Zersetzungsproducte zu erklären.

Borsäureisobutyläther aus Bo^2O^3 und Isobutylalkohol bei 160 bis 170° erhalten, bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche, mit grüner Flamme brennende, bei 212° siedende Flüssigkeit, die von Wasser allmählig zersetzt wird (Const. Councler [1])).

Die Einwirkung von Salpetersäure auf **Trimethylcarbinol** verläuft nach L. Haitinger [2]) ziemlich heftig; es entweichen dabei ausser Oxyden des Stickstoffs CO^2 und Butylen. Das Reactionsproduct besteht ausserdem aus zwei Schichten, von denen die eine verdünnte Salpetersäure, die andere ein Oel ist, das nach dem Waschen mit Wasser destillirt wird. Dabei tritt theilweise Zersetzung unter Abscheidung von Wasser und Entwicklung von NO, CO^2 und CNH ein. Bei Destillation unter vermindertem Druck lässt sich ein bei circa 158° siedender Körper erhalten, der die Zusammensetzung eines Nitrobutylens, $C^4H^7NO^2$, hat. Derselbe liefert mit alkoholischem Natron eine in Alkohol schwer lösliche Natriumverbindung $C^4H^6NO^2Na$. Bei Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert er Ammoniak, kleine Mengen eines Amins, ferner zwei in Wasser wenig lösliche Substanzen, deren eines Isobutylamin zu sein scheint.

A. Lieben und G. Janecek [3]) haben aus Gährungscapronsäure **normalen Hexylalkohol** und normale Oenantylsäure dargestellt. Wir entnehmen der Abhandlung einige Angaben über Eigenschaften der bei diesen Untersuchungen erhaltenen Verbindungen.

Gährungscapronsäure [4]).

Freie Säure	Sdp.	205° bei 740 Mm.	204,6—205,6° bei 759 Mm.	
	Spec. Gew.	bei 0° 0,945	bei 20° 0,9289	bei 40° 0,917
Aethyläther	Sdp.		166,9—167,3 bei 738 Mm.	
	Spec. Gew.	bei 0° 0,8898	bei 20° 0,8728	bei 40° 0,8596
Calciumsalz	Zusammensetzung.	$Ca(C^6H^{11}O^2)^2+H^2O$		
	Löslichkeit	100 Thle. der bei 11—12° gesässigten Lösung enthalten 2,36 Thle. wasserfreies Salz.		

1) Berl. Ber. **10**, 1656.
2) Wien. Anz. 1877, 177.
3) Ann. Ch. **187**, 126; Wien. Ber. II, **75**, 345.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 126.

Bariumsalz	Zusammensetzung.	$5Ba(C^6H^{11}O^2)^2 + 9H^2O$	$Ba(C^6H^{11}O^2)^2$.
	Löslichkeit	100 Thle. der bei 10,5° gesättigten Lösung enthalten 11,14 Thle. wasserfreies Salz.	100 Thle. der bei 11,5° gesättigten Lösung enthalten 12 Thle. wasserfreies Salz.

Diese Angaben werden verglichen mit denen von Lieben und Rossi [1]), Grillone, Kottal [2]) und Franchimont und Zincke [3]).

Hexylalkohol.

Alkohol	Sdp.	157,2 bei 740,8 Mm.		
	Spec. Gew.	bei 0° 0,8333	bei 20° 0,8204	bei 40° 0,8107
Jodid	Sdp.	181,4 bei 746,8 Mm.		
	Spec. Gew.	bei 0° 1,4607	bei 20° 1,4363	bei 40° 1,4178
Bromid	Sdp.	155,5° bei 743,8 Mm.		
	Spec. Gew.	bei 0° 1,1935	bei 20° 1,1725	bei 40° 1,1561

Hexylchlorid scheint bei 133°, Hexyläthyläther bei 134—137° zu sieden. Dieser Hexylalkohol wird verglichen und identisch befunden mit dem von Franchimont und Zincke [4]) aus Heracleumöl erhaltenen.

Oenanthylsäure.

Freie Säure	Sdp.	222,4° bei 743,4 Mm.		
	Spec. Gew.	bei 0° 0,935	bei 20° 0,9198	bei 40° 0,9084
	Schmp.	ungefähr —10°.		
Aethyläther	Sdp.	189,3° bei 747,6 Mm.		
	Spec. Gew.	bei 0° 0,8879	bei 20° 0,8716	bei 40° 0,8589

Calciumsalz	Zusammensetzung, $Ca(C^7H^{13}O^2)^2 + H^2O$.
	Löslichkeit, 100 Thle. der bei 11—13° gesättigten Lösung enthalten zwischen 0,9166 und 1,268 Thle. wasserfreies Salz.
Bariumsalz	Zusammensetzung, $Ba(C^7H^{13}O^2)^2$.
	Löslichkeit, 100 Thle. der bei 8—10° gesättigten Lösung enthalten 1,6743 Thle. wasserfreies Salz.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 126.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 126.
3) Ann. Ch. Ph. **163**, 193.
4) Ann. Ch. Ph. **163**, 193.

Diese Angaben werden verglichen und übereinstimmend befunden mit denen von Franchimont[1]) über Oenanthylsäure aus Heracleumöl und von Grimshaw und Schorlemmer[2]) über Oenanthylsäure aus Oenanthol. Ein Versuch, Hexylacetat auf die Weise darzustellen, dass das Bromid mit Alkohol und Kaliumacetat erhitzt wurde, ergab kein günstiges Resultat. Es entstanden Hexyläthyläther, Hexylen und Essigäther.

Aus Bromacetylbromid und Zinkmethyl hat Winogradoff[3]) **Methylisopropylcarbinol** erhalten. Zinkäthyl lieferte ebenfalls einen Alkohol. Sdp. 165 bis 166°. (Bez. der Interpretation dieser Zersetzung siehe die Abh.)

Normaler Heptylalkohol wird nach C. F. Cross[4]) am leichtesten durch Reduction des Oenanthols erhalten. Oenanthol wird in 65procentiger Essigsäure gelöst, die Lösung mit Natriumamalgam behandelt, der gebildete Alkohol mit Wasser gewaschen, über geschmolzenem kohlensaurem Kalium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Reiner Heptylalkohol ist nach C. eine farblose Flüssigkeit, spec. Gew. bei 0° = 0,838, bei 16° = 0,830, bei 27° = 0,824. Siedepunkt bei 764,1 Mm. Barometerstand 175,5°. Heptylchlorid siedet bei 159,2°, spec. Gew. bei 16° = 0,881. Heptylbromid, spec. Gew. bei 16° 1,133, Siedepunkt 178,5. Heptyljodid, spec. Gew. 1,346, Siedepunkt 201°. Essigsäure-Heptyläther, $\left.\begin{matrix} C^7H^{15} \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\rangle O$ besitzt einen äusserst angenehmen Fruchtgeruch. Spec. Gew. 0,874, Siedepunkt 191,5°. Oenanthylsäure-Heptyläther, aus Heptyljodid und önanthylsaurem Silber bereitet, siedet bei 270—272°. Spec. Gew. 0,870. Geruch schwach, unangenehm fettig. Heptyläthyläther $\left.\begin{matrix} C^7H^{15} \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\rangle O$, spec. Gew. 0,790, Siedepunkt 165°.

Heptylalkohol aus Oenanthol siedet nach C. Schorlemmer[5]) bei 175,5° nicht bei 155,5°[6]).

W. Möslinger hat das ätherische Oel der Früchte von Heracleum Sphondylium untersucht[7]). Aus 126 Kgr. der im Jahre 1874 gesammelten Früchte erhielt er 1163 Gr. Oel (0,92%) durch Destillation im Dampfstrom; aus 173,16 Kilo im Herbste 1875 gesammelter Früchte wurden gewonnen 1460,5 Gr. Oel (0,84%), wobei sich jedesmal ergab, dass die Ausbeute an Oel abhängig ist von der Art des Destillirens und am reichlichsten, wenn man im

1) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 127.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 128.
3) Mel. ph. ch. **10,** 455; Berl. Ber. **10,** 407; Ann. Ch. **191,** 125.
4) Ch. Soc. J. Aug. 1877; Ann. Ch. **189,** 1.
5) Ann. Ch. **186,** 396.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 122.
7) Ann. Ch. **185,** 26.

Dampfstrom destillirt und nicht nur aus einem mit Wasser gefüllten Gefässe. Die genaue Untersuchung des Oeles ergab in einigen Punkten Abweichungen von den Resultaten Zincke's [1]) und vielfach Uebereinstimmung mit den Resultaten Gutzeit's [2]) bezüglich des ätherischen Oels von Heracleum giganteum. Ohne im Einzelnen die erhaltenen Resultate zu beschreiben reproduciren wir hier die Sätze, in welche W. M. seine Resultate zusammenfasst. »Die von Zincke gemachten Angaben über die Zusammensetzung der niederst siedenden Antheile des Oels aus Heracleum Sphondylium sind für fast oder gerade reife Früchte nicht zutreffend; sie gelten, wenn überhaupt, wahrscheinlich nur für Früchte, die sich längere Zeit im völligen Reifezustand befunden haben.« »Das Oel von Heracleum Spondylium stimmt, was die am tiefsten siedenden Fractionen anlangt, völlig mit jenem von Heracleum giganteum überein; es enthält ebenfalls Aethylbutyrat.« Die Destillationswasser enthalten im Wesentlichen neben Ammoniak (keine substituirten Ammoniake) Methylalkohol, weniger Aethylalkohol, Essigsäure, Capronsäure und keine nachweisbare Buttersäure.« »Das ätherische Oel von Heracleum Sphondylium enthält auch geringe Mengen von Hexylverbindungen, und zwar wie es scheint nur Hexylacetat. Der bis jetzt aufrecht erhaltene Unterschied der Oele beider Species bez. des Gehalts an Hexylverbindungen überhaupt muss wegfallen, wenngleich in dem Oele von H. giganteum nicht Hexylacetat, sondern Hexylbutyrat die wesentlichste Hexylverbindung ist.« »Das Oel von H. Sphondylium enthält kein Octylbutyrat, dagegen die **Octyläther** höherer Fettsäuren, vorzüglich der Capronsäure, der Caprinsäure und der Laurinsänre, ob auch der dazwischen liegenden oder noch kohlenstoffreicheren Säuren muss dahingestellt bleiben.« Nach vielfachen Fractionen stellte sich das Resultat der Destillationen des im Jahre 1874 gewonnenen Oels wie folgt:

Siedepunkt.	110—175.	175--190.	190—200.	200—203.
Gew. der Fraction	6,5 Gr.	15,75	4,5	32
Siedepunkt.	203—206.	206—208.	208—210.	210—240.
Gew. der Fraction	702,75 Gr.	104,5	35,25	117,5
Siedepunkt.	240—291.	Rückstand mit Krystallen.		
Gew. der Fraction.	42,5	28.		

Fract. 110—175 reagirt sauer und ist im Wesentlichen Buttersäureäthyläther. Die saure Reaction verdankt sie freier Essigsäure und freier Buttersäure. Fract. 203—206 ist Octylacetat; 210—240 Octylacetat mit Octylcapronat. Freier Octylalkohol, den Zincke nachgewiesen hatte, wurde nicht aufgefunden. Hexylalkohol wurde in den aus dem Jahre 1875 stammenden Früchten nachgewiesen. Die niederst siedende Fraction des Oels (80—110°) wurde verseift und

1) Ann. Ch. Ph. **152**, 1. 2) Ann. Ch. **177**, 344.

die erhaltenen Alkohole untersucht, die sich als ein Gemenge enthaltend Hexylalkohol und Octylalkohol erwiesen.

Ueber die Darstellung einiger neuer Octylverbindungen von W. Möslinger[1]) ist schon früher berichtet worden[2]).

Octylalkohol, $(CH^3)^3 \equiv C-CH^2$
CH^3-COH, siehe bei Isodibutylen.
CH^3

Borsäureallyläther[3]) verbindet sich direct mit $3Br^2$. Man mischt beide, nachdem man sie mit CCl^4 verdünnt hat, destillirt diesen dann ab und erhält das Hexabromid als dicke, bräunliche, nicht destillirbare Flüssigkeit. Mit Wasser zersetzt es sich langsam in Allylalkoholbromid und Borsäure. Aus Zinkäthyl und Borsäureallyläther sollte Borallyl entstehen. Es wurde auch eine zinkfreie, bei 110—120° siedende Flüssigkeit erhalten, die jedoch nur 69% C und 10% H enthielt. (Const. Councler.)

Wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe.

Versuche **normales Propylen** durch Electrolyse der normalen Brenzweinsäure darzustellen ergaben nicht das erwartete Resultat. Beim Erhitzen von normalem Propylenbromid mit Natrium entstand nur gewöhnliches Propylen. Auch der Versuch dem normalen Propylenbromid durch H in st. nasc. sein Brom zu entziehen schlug fehl, da letzterer auf das Bromid selbst kaum einwirkt (E. Reboul und E. Bourgoin[4])). Gewöhnliche Brenzweinsäure gibt gleichfalls bei der Electrolyse kein Propylen, sondern soweit sie überhaupt zersetzt wird nur CO und CO^2 (E. Reboul und E. Bourgoin[5])).

Linnemann[6]) beschreibt eine Reihe von Versuchen aus denen die Unmöglichkeit das Propylen direct mit Wasser zu vereinigen hervorgeht. Er bespricht dann ferner die Versuche von Meyer und Forster[7]) betreffend die Zersetzung des Propylamins durch salpetrige Säure.

Milan Nevolé[8]) macht einige Angaben über **Aethylvinyl**, denen entnommen werden kann, dass ein Acetat gewonnen aus dem dem Aethylvinyl entsprechenden (!) Jodid bei 110,5—111° unter einem

1) Ann. Ch. **185,** 49.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 132.
3) Berl. Ber. **10,** 1655.
4) Compt. rend. **84,** 1395. Bull. soc. chim. **28,** 51. Ann. chim. phys. [5]. **11,** 553.
5) Compt. rend. **84,** 1231. Bull. soc. chim. **27,** 545. Ann. chim. phys. [5]. **11,** 549. Pogg. Ann. Beibl. **1,** 419.
6) Berl. Ber. **10,** 1111. Wien. Ber. **75,** II, 906.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 128.
8) Compt. rend. **85,** 514.

Druck von 767 Mm. siedet und das spec. Gew. 0,896 bis 0° hat; dass ferner beim Zersetzen dieses Acetats ein Butylalkohohol entsteht, der bei 98,5—99° bei 762 Mm. Druck siedet und bei 0° das spec. Gew. 0,834, bei 21° 0,818 hat und dass bei der Darstellung des Aethylvinyls aus Bromvinyl und Zinkäthyl nach Wurtz ein bei 164—165° siedendes Butylenbromid gewonnen werden kann. Das Butylenglycol aus diesem letzterem rein zu gewinnen gelang nicht; es scheint aber identisch zu sein mit dem von Grabowsky und Saytzeff[1]) beschriebenen, denn der Sdp. scheint bei 192—193° zu liegen.

Aus den durch trockene Destillation erhaltenen Oelen der Hütte zu Pechelbronn hat J. A. Le Bel durch fractionirte Destillation mehrerer Butylene abgeschieden, indem er die kohlenstoffreicheren Antheile der Oele bei der Destillation verdichtete und die gasförmige Butylene in Brom leitete. Aus den so erzeugten Bromiden wurden dann durch Natrium die Butylene wieder in Freiheit gesezt. Er fand, dass **Methylallyl** oder **Aethyläthylen,** $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH^2$ (Bromid, Sdp. 165°) sich mit Salzsäure nicht verbindet; Isodimethyläthylen, $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH^2$, (Bromid Sdp. 145—153°) verbindet sich (wie schon bekannt) mit HCl zu tertiärem Butylchlorid. Ob ein drittes, hiebei gewonnenes Bromid, das ebenfalls zwischen 156 und 170° siedet, das Bromid des Dimethyläthylens, $CH^3\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CH^3$, ist konnte Verf. nicht entscheiden. Er erhielt es als er die Kohlenwasserstoffe aus dem zwischen 145 und 153° sowie zwischen 153 und 164° siedendenden Bromide mit Salzsäure schüttelte; Isodimethyläthylen wurde absorbirt; ein anderes Butylen blieb unabsorbirt und wurde mit Brom verbunden. Vf. ist geneigt, jedoch mit aller Reserve, die Ansicht auszusprechen, dass die Aethylenkohlenwasserstoffe $CH^2{=}CRR'$ und $CHR{=}CR'R''$ sich mit Salzsäure verbinden können, während $CH^2{=}CHR$ und $CHR{=}CHR''$ diese Eigenschaft nicht haben. Er stützt sich namentlich auch auf ältere Versuche mit Amylen, worüber früher schon berichtet worden.

E. Puchot[3]) berichtet über **Butylen** Folgendes: Darstellung. Butylalkohol (welcher?) wird mit Schwefelsäure zusammengebracht und, damit die Mischung sich nicht zu sehr erwärme gekühlt, darauf wird ein Gemisch von Gyps mit K^2SO^4 zugefügt und dann erwärmt. Aus 100 Gr. Butylalkohol sollen 12 Liter Butylengas entstehen. Nebenbei sollen Butyläther $(C^4H^9)^2O$ (Sdp. 98°) und ein Kohlenwasserstoff C^4H^8 (Sdp. 180°) gebildet werden. Butylen löst sich in 10 Volumthln. Wasser[4]); Eisessig löst sein 62faches

1) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 103.

2) Bull. soc. chim. **28,** 460. Compt. rend. **85,** 852.

3) Compt. rend. **85,** 757.

4) Es ist in der Abh., wohl irrthümlich, von Gewichtstheilen die Rede.

Volumen an Butylen. Es ist coërcible; flüssig wird es bei —4° und hat bei —13,5° das spec. Gew. 0,635. Mit concentrirter Schwefelsäure verbinde es sich, wobei sich eine leicht bewegliche Flüssigkeit bilde. Letztere bestehe aus einer Menge von Körpern, deren einer C^8H^{18} sei und bei 120° siede. Das Bromid siede bei 153° und habe bei 0° das spec. Gew. 1,805. HJ absorbirt Butylen, es entsteht eine bei 101° siedende Flüssigkeit, deren spec. Gew. bei 0° 1,58 ist. Silberacetat regenerirt daraus entweder alles Butylen oder einen Theil. Verbindung mit HCl konnte P. nicht darstellen. Chlor soll folgende Verbindungen geben: $C^4H^8Cl^2$, $C^4H^4Cl^6$ und $C^4H^2Cl^6$, welche bei Behandlung mit alkoholischem Kali liefern sollen die Chlorkohlenstoffe C^4Cl^6, C^4Cl^2 und C^4Cl^4.

Berthelot[1]) beschreibt den Apparat, welchen er zur Darstellung des **Acetylens,** mittelst unvollständiger Verbrennung von Leuchtgas, verwendet.

Ueber das Verfahren zur Verflüssigung des Acetylens und anderer Gase von Cailletet[2]) ist schon pag. 10 berichtet worden. **Flüssiges Acetylen** ist farblos, ausserordentlich beweglich, leichter als Wasser, in welchem es sich reichlich löst; es löst Paraffin und Fette. Wenn man flüssiges Acetylen in Gegenwart von Wasser und Leinöl auf 0° abkühlt, so entsteht ein weisser, schneeartiger Körper, der sich bei Abnahme des Drucks oder beim Erwärmen sofort unter Abgabe von Gas zersetzt. Das Acetylen ist flüssig unter folgenden Bedingungen:

Druck in Atm.	48.	50.	63.	83.	94.	103.
Temperatur.	+1°	2,5°	10°	18°	25°	31°.

Aethan scheint sich bei +4° unter einem Druck von 46 Atm. zu verdichten.

Acetylen wird nicht, wie Berthelot[3]) früher angab, durch Schwefelsäure und nachheriges Kochen mit Wasser in Vinylalkohol verwandelt, sondern liefert nach H. Lagermark und A. Eltekoff[4]) nur Acetaldehyd, der sich aber bei den Operationen seiner Isolirung vollauf in Crotonaldehyd verwandelt. Allylen gab diesen Autoren keinen Propylaldehyd, sondern in Uebereinstimmung mit den Angaben Schrohe's[5]) nur Aceton; dagegen gelang es aus Valerylen (Sdp. 42—45°) eine alkoholartige Substanz zu erhalten. Vff. bringen dies in Verbindung mit dem verschiedenen Verhalten des Acetylens und Valerylens gegen Silbersalze, welche mit letzterem keine Fällung geben. Berthelot[6]) hält diesen Angaben gegenüber

1) Ann. chim. phys. [5], **10**, 365.
2) Compt. rend. **85**, 851.
3) Compt. rend. **50**, 805 (1860).
4) Berl. Ber. **10**, 637.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 130.
6) Bull. soc. chim. **27**, 541.

seine älteren Behauptungen[1]) aufrecht, gibt jedoch so viel zu, dass das was er für Vinylalkohol oder Acetylenhydrat gehalten habe, wahrscheinlich ein Gemenge sei, in welchem ein alkoholartiger Körper enthalten. Er kritisirt ferner die Angaben von L. und E. insofern er hervorhebt, dass erstens sein Acetylenhydrat durch Chlorcalcium nicht aus der wässrigen Lösung ausgefällt, wohl aber durch K^2CO^3 ausgeschieden werde, ferner dass Acetaldehyd, das nach L. und E. das directe Product aus Acetylen sein soll, durch Schwefelsäure von der Verdünnung, wie sie hier in Frage komme, nicht in Crotonaldehyd verwandelt werde. Im Uebrigen sei auf die Abh. verwiesen, namentlich auch bezüglich einiger Versuche mit »Acetylenhydrat« und Essigsäure oder Benzoësäure. Ausserdem mag hervorgehoben werden, dass Berthelot seine Versuche mit Acetylen aus Leuchtgas angestellt hat, nicht mit solchen aus Aethylenbromid, wie L. und E. Er spricht die Vermuthung aus, das von L. und E. benutzte Acetylen könne Bromvinyl enthalten haben und diesem könne etwa gebildetes Aldehyd seine Entstehung verdanken. Damit in Einklang stehen Resultate, welche Lieben und Zeisel[2]) erhalten haben. In der Absicht, den Vinalkohol nach Berthelot darzustellen, haben sie die oben erwähnten Versuche gleichfalls gemacht, kommen aber zum Schluss, dass zwar kein Vinylalkohol zu erhalten ist, dass aber auch nur dann Crotonaldehyd entsteht, wenn das angewandte Acetylen Bromvinyl enthält. Dass Bromvinyl mit Schwefelsäure und Wasser behandelt Crotonaldehyd liefert, wurde durch einen besonderen Versuch festgestellt.

Allylen. Löst man Citrabrombrenzweinsäure in Wasser, sättigt die Lösung mit Ammoniak, so gibt $AgNO^3$ einen reichlichen Niederschlag, welcher sich jedoch rasch, besonders beim Erwärmen, verändert und schwärzt. Das Silbersalz zersetzt sich nach der Gleichung

$$C^5H^4BrO^4Ag = AgBr + 2CO^2 + C^3H^4.$$

Erhitzt man aber das saure Salz mit Wasser auf 110°, so entweicht nur wenig CO^2 und C^3H^4, dagegen entsteht unter Abscheidung von AgBr eine neue noch nicht untersuchte Säure. (E. Bourgoin[3]).)

Tetrachlorallylen $C^3H^4Cl^4$ siehe bei Hexylchloral.

Isodibutylen. A. Butlerow[4]) hat in Gemeinschaft mit Goriainow vielfache Versuche gemacht zur Verwandlung der Aethylenkohlenwasserstoffe in Polymere, jedoch lange ohne zu einem günstigen Resultate bei Propylen und Butylen zu gelangen. Die Einwirkung der Schwefelsäure verschiedener Concentration auf Isobutylalkohol und auf secundären Butylalkohol hat wenig eines sehr

1) Ann. chim. phys. [3], **67**, 56.
2) Wien. Anz. 1877, 154.
3) Compt. rend. **85**, 710.
4) Ann. Ch. **189**, 44.

hoch siedenden Oeles gegeben, welches offenbar aus sehr stark condensirtem Butylen bestand. Schliesslich fand A. B. ein Verfahren, um das Isobutylen in ein Diisobutylen oder Isodibutylen zu verwandeln. Entweder verwendet man Trimethylcarbinol, das ja Isobutylen liefert, oder flüssiges Isobutylen, schliesst dies mit Schwefelsäure (1 Vol. H^2SO^4 und 1 Vol. H^2O) in eine Röhre ein und erwärmt im Wasserbad (Isobutylen lässt man erst in der Kälte sich in der Schwefelsäure lösen). Es scheidet sich dann sehr bald ein Oel aus, dessen Menge sich nach 24stündigem Erhitzen nicht vermehrt. Das Oel besteht im Wesentlichen aus Isodibutylen. Die Ausbeute beträgt 85 % der theoretischen, nebenbei entstehen nur kleine Mengen höher polymerisirter Kohlenwasserstoffe. Das Isodibutylen siedet bei 102,5 °, bei 756 Mm. (Th. i. D.), Dampfd. 4,02; spec. Gew. bei 0 ° = 0,734, bei 25 ° = 0,715; unlöslich in Wasser; besitzt schwach aromatischen Geruch. Verbindet sich mit Brom zu $C^8H^{16}Br^2$; nebenbei entsteht jedoch stets ein Substitutionsproduct, was durch die Entwicklung von HBr erwiesen wird. Das Bromid wurde nicht gereinigt; mit alkoh. Kali liefert es $C^8H^{15}Br$, das auch nicht ganz rein gewonnen wurde. Mit Haloïdsäure gibt Isodibutylen das Chlorid, $C^8H^{17}Cl$; Sdp. 145—150 °; spec. Gew. 0,890 bei 0 ° und das Jodid, $C^8H^{17}J$, woraus Kali unter heftiger Reaction Isodibutylen regenerirt. Aus dem Jodid bildet sich bei Einwirkung von feuchtem Silberoxyd Isodibutol, $C^8H^{17}OH$, ein bei 146,5—147,5 ° siedender Alkohol, neben Isodibutylen. Der Alkohol scheint ein sehr beständiges Hydrat zu bilden, worauf das Entstehen von Wassertröpfchen im Hals des Destillationsgefässes beim Fractioniren des Alkohols hinweist. Bei gewöhnlicher Temperatur farblos und dickflüssig, erstarrt es in einer Kältemischung zu einer aus Nadeln bestehenden Krystallmasse; Schmp. ca. —20 °; spec. Gew. bei 0 ° = 0,8417. PCl^5 wirkt heftig auf den Alkohol ein; dabei bilden sich HCl, $POCl^3$ und das oben erwähnte Chlorid, welches auch aus Isodibutylen und HCl entsteht. Bei der Oxydation des Isodibutylens wie auch des Isodibutols entstanden wesentlich die gleichen Producte. Isodibutol ist nach seinem Verhalten bei der Oxydation (Chromsäuremischung greift es nicht leicht an) ein tertiärer Alkohol, worauf auch die Prüfung desselben nach der V. Meyerschen Methode hinweist. Als Oxydationsproducte konnten nachgewiesen werden: Essigsäure, Aceton, Trimethylessigsäure, eine Octylsäure, $C^8H^{16}O^2$ und ein Keton $C^7H^{14}O$. Indem wir bezüglich der detaillirten Beschreibung der Oxydationsversuche auf die Abhandlung verweisen, theilen wir mit, was A. B. über Eigenschaften der neuen Octylsäure und des neuen Keton angibt.

Octylsäure aus Isodibutylen ist eine farblose ölige Flüssigkeit; ihr Geruch ist dem der Trimethylessigsäure ähnlich, aber schwächer;

sie scheint nicht ohne theilweise Zersetzung destillirbar zu sein; die Siedetemperatur liegt immer innerhalb weiter Grenzen (205—218°), die Hauptmenge siedet zwar bei 215° und der Destillationsrückstand ist nicht mehr vollständig in Alkalien löslich; es bleibt jedesmal etwas unlösliches Oel zurück. Ein Silbersalz, $C^8H^{15}O^2Ag$, glich dem Silbertrimethylacetat. Um die Bildung dieser Octylsäure aus Isodibutylen zu erklären, theilt A. B. einige theoretische Betrachtungen mit, auf welche wir verweisen. Bei dieser Gelegenheit bespricht er jedoch noch einige Versuche mit Amylen und dessen Verhalten gegen Schwefelsäure. Er zeigt, dass es leicht gelingt, Amylen (Trimethylen) aus tertiärem Amylalkohol zu bilden und ebenso dasselbe in diesen Alkohol zu überführen. Wird eine Mischung aus gleichen Theilen Wasser und Schwefelsäure mit 1 Vol. tertiärem Amylalkohol in einer Röhre auf 100° erhitzt, so bildet sich hauptsächlich Amylen und nur wenig Diamylen. Lässt man nun die Röhre horizontal liegen, damit wässrige und ölige Schicht möglichst viel Berührung haben, so löst sich fast alles Amylen wieder auf, indem sich rückwärts tertiärer Amylalkohol bildet. Eine solche Wasserabspaltung und Wasseranlagerung, meint A. B., könne auch bei der Bildung von Octylsäure aus Isodibutol eine Rolle spielen.

Keton, $C^7H^{14}O$, **aus Isodibutylen** ist ein farbloses, bei 125 bis 130° siedendes Oel mit ausgesprochenem Geruch nach Pfeffermünz und Campher. Auffallend ist das Verhalten desselben gegen Natrium. Das Metall löst sich nämlich darin unter starker, die Flüssigkeit allmählig in's Kochen bringender Wärmeentwicklung auf, dabei wird die Masse roth und schliesslich braun. Ebenso verhält sich das synthetisch dargestellte Aethylisopropylketon gegen Natrium. Bei der Oxydation liefert das Keton $C^7H^{14}O$, Trimethylessigsäure und Essigsäure. Aceton entsteht dabei nicht. Das Keton wird von Ag^2O und H^2O nur schwer oxydirt, verbindet sich nicht mit sauren Alkalisulfiten und fällt aus Eisenchloridlösungen selbst beim Kochen kein $Fe(OH)^3$.

A. B. stellt in seiner Abhandlung für die beschriebenen Verbindungen folgende Formeln auf, bez. deren näheren Begründung auf die Abh. verwiesen sei.

Isodibutylen $(CH^3)^3\equiv C\text{—}CH=C=(CH^3)^2$.

Isodibutol $(CH^3)^3\equiv C\text{—}CH^2\text{—}C(OH)(CH^3)(CH^3)$, i.e. $(CH^3)^3\equiv C\text{—}CH^2\diagdown$ / $CH^3\text{—}COH$. / $CH^3\diagup$

Octylsäure $(CH^3)^3\equiv C\text{—}CH^2, CH^3 \rangle CH\text{—}COOH$.

Keton $C^7H^{14}O$, $(CH^3)^3\equiv C\text{—}CH^2\text{—}CO\text{—}CH^3$.

Mehrsäurige Alkohole.

Lorin [1]) hat seine Untersuchungen über die Einwirkung entwässerter **Oxalsäure** auf mehrsäurige Alkohole ausgedehnt und nun auch das Verhalten des Dulcits, Quercits und verschiedener Zuckerarten, u. A. auch des Inosits untersucht und war das Ergebniss dieser Studien im Wesentlichen die Auffindung einer Methode zur Darstellung nahezu ganz concentrirter Ameisensäure.

Glycol soll nach Angaben von Ad. Renard [2]) durch electrolytischen Sauerstoff oxydirt werden zu CO^2, Glycerinaldehyd, Ameisensäure, Glycolsäure und derselben Zuckerart, welche auch aus Glycerin auf gleiche Weise erzeugt worden war [3]). Glyoxal und Oxalsäure konnten nicht nachgewiesen werden.

H. Grosheintz [4]) zeigt, dass bei der Darstellung des Glycols aus Aethylenbromid nach Hüfner und Zeller [5]) stets Bromvinyl als Nebenproduct entsteht. Als er die sich bei der Reaction entwickelnden Dämpfe durch Brom leitete, erhielt er aus 1200 Gr. Aethylenbromid, 175 Gr. einer fast vollständig bei 185 bis 190° siedenden, also aus $C^2H^3Br^3$ bestehenden Flüssigkeit.

Aethylenoxyd bildet sich bei Einwirkungen von Ag^2O auf Aethylenjodid und Aethylenbromid (bei 250°), von Na^2O auf Aethylenbromid und Aethylenchlorojodid. Oxyde zweiwerthiger Metalle wirken erst bei 250° auf Bromid oder Chlorojodid. H. Greene [6]) sieht darin eine Analogie des Ag mit Na und Verschiedenheit von Ba, Pb etc., auf welche theoretisch Gewicht zu legen sei.

Polymeres Aethylenoxyd (A. Wurtz [7])).

Entgegen den Angaben Voelkers [8]) ist es O. Hartmann [9]) gelungen aus Propylenbromid und K^2CO^3 **Propylenglycol** zu erhalten. 125 Gr. $C^3H^6Br^2$ (Sdp. 171°), 87,7 Gr. K^2CO^3 und 1,5 Liter H^2O wurden ca. $3^1/_2$ Tage lang gekocht. Nur ca. 4 Gr. Bromid blieben unverändert; alles andere hatte sich gelöst. Aus der Flüssigkeit konnten 22 Gr. Destillat erhalten werden, die bei Fractionirung schliesslich 5 Gr. reines bei 180° siedendes Propylenglycol lieferten.

A. Fitz [10]) berichtet weiter über **Schyzomicetengährung** [11]). Er hat den Verlauf dieser Gährung beim Glycerin genauer fest-

---

1) Compt. rend. **84,** 1136. Bull. soc. chim. **27,** 548.
2) Compt. rend. **84,** 352.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 147.
4) Bull. soc. chim. **28,** 57.
5) Jahresber. 1874, 167; 1875, 134.
6) Compt. rend. **85,** 624.
7) Ann. chim.phys. [5], **11,** 223; siehe auch Jahresber. f. r. Ch. 1876, 142.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 145.
9) J. pr. Ch. **16,** 383.
10) Berl. Ber. **10,** 276.
11) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 146.

gestellt und nun auch sicher nachgewiesen, dass sich Capronsäure dabei bildet. Mannit wurde gleichfalls in Gährung versetzt und daraus erhalten: Aethylalkohol, norm. Butylalkohol, eine kleine Menge eines höheren Alkohols, flüchtige Säuren, Bernsteinsäure und eine syrupförmige Säure. Bei der Gährung der Stärke verschwindet aus den Stärkekörnern die Granulose, es bleibt nur das Celluloseskelett übrig. Ausser andern Produkten entsteht eine kleine Menge Alkohol. Dextrin gibt mehr Alkohol als Stärke.

C. Kosmann [1]) beschreibt einige Versuche mit Glycerin, Cellulose und Gummi und die Verwandlung von Glycerin in Glycose. Da Leo Liebermann [2]) die Richtigkeit der erhaltenen Resultate C. K's anzweifeln zu müssen glaubt so unterdrücken wir ein Referat über die obige Abhandlung.

W. R. H. [3]) gibt an, dass Glycerin beim Erhitzen mit Aluminiumjodid Jodallyl liefere.

Ueber **Metallglyceride** hat J. Puls [4]) eine Reihe bemerkenswerther Beobachtungen gemacht. Er brachte gewogene Mengen reines Glycerin mit gewissen Metallchloriden und Kalilauge zusammen um zu erforschen in welchem Verhältniss das im Glycerin gelöste bleibende Metalloxyd zur Menge des Glycerins steht.

Wenn Glycerin mit Eisenchlorid und Kalilauge in bestimmtem Verhältniss zusammengebracht wird, so entsteht eine klare Lösung, welche plötzlich Eisenhydroxyd auszuscheiden beginnt und bald kein Eisen mehr gelöst enthält. Concentrirte Lösungen dieser Art sind kirschroth und werden durch Erhitzen nur theilweise gefällt, verdünnte dagegen vollständig. CO^2 ruft immer völlige Fällung des Eisens hervor, die Wirkung des Schwefelkaliums kann dagegen durch viel Glycerin vollständig verhindert werden. Alle Eisenoxydsalze bieten dieselbe Erscheinung dar, so auch Eisenphosphat. Dampft man Lösungen aus denen durch Erhitzen Eisenhydroxyd gefällt worden war zur Trockne ein, so löst sich der Rückstand in Wasser vollständig auf und die Lösung hat die Eigenschaft des »Gerinnens« wie Verf. die Abscheidung des Eisens nennt, nicht verloren. Verf. hat nun die Verhältnisse von Glycerin, Eisenchlorid und Kalilauge mannigfach variirt um zu erfahren wovon die Gerinnung abhängig ist. Im Molecülverhältniss 1 : 1 : 1 findet keine Einwirkung statt; bei 3 : 1 : 1 tritt Lösung ein, die von CO^2, sowie beim Verdünnen mit Wasser vollständig alles Eisen ausfällen lässt [5]). Je mehr Glycerin man zugab, desto langsamer fand Fällung statt; 6 : 1 : 1, erst nach zwei Mo-

1) Bull. soc. chim. **28**, 246.
2) Berl. Ber. **10**, 2095.
3) Ch. News **35**, 237.
4) J. pr. Ch. **15**, 83.
5) Die Kalilauge enthielt im CC 0,2725 Gr. K^2O, das Eisenchlorid im CC 0,0988 Gr. Fe.

naten gefällt; 12:1:1 war nach fünf Monaten noch unverändert. Das Verhältniss 3:2:1 gab vollkommen Lösung, aber rasch wurde die Flüssigkeit gallertartig und erstarrte so vollständig, dass man sie in Stücke schneiden konnte.

Eine Lösung 3:2:2 erhielt sich sechs Stunden lang. Kalilauge scheint also die Gerinnung zu verhindern. Bei 3:3:1 wird gar kein Eisen gelöst; 3:3:2 klare Lösung, die sofort fest wird; ebenso 3:3:4 und 3:3:5. Bei 3:4:3 und 3:5:3 war keine Veränderung zu bemerken [1]). J. P. findet, dass aus diesem Verhalten des Eisenhydroxyds der Schluss gezogen werden könne, dasselbe befinde sich in diesen Lösungen in sog. colloidalem Zustande. In der That zeigte sich, dass Lösungen 3:1:1 mit einem Gehalt von 79% Wasser, die nach einigem Stehen spontan geronnen, gegen Reagentien wie K^2CO^3, KCl u. s. w. sich ebenso verhielten, wie Lösung sog. Colloïdsubstanzen, dass sie nämlich durch diese Stoffe plötzlich zum Gerinnen gebracht werden können. Da in obigen Versuchen stets KCl zugegen war, so ist die Gerinnung der betr. Lösungen verständlich. Ausser den beiden genannten Salzen veranlassen die Pektisation sehr rasch K^2SO^4, Kalium-chlorat, -nitrat, -acetat und -tartrat, ebenso in Lösung oder in Krystallen, ebenso einige unlösliche Substanzen, wie Kalkspath, Flussspath, Witherit und Schwerspath. Uranlösungen gleichen in ihrem Verhalten gegen Glycerin und Kali völlig den Eisenlösungen. Nicht minder eigenthümlich ist das Verhalten der Kupferlösungen, am besten des $CuCl^2$. Es ergab sich dass das Lösungsvermögen des Glycerins sehr abhängig ist sowohl von der Verdünnung der Flüssigkeit, wie von der Menge der angewanten Kalilauge. Verf. stellt eine Reihe von Tabellen zusammen aus denen diese Verhältnisse zu ersehen sind.

Tabelle I.
1 Mol. Glycerin und 1 Mol. KOH.

Wenn 100 Thle. der Lösung enthalten an Glycerin	so lösen 92 Thle. Glycerin auf
0,19 Thle.	7 Thle. CuO
0,49 »	51,4 » »
0,96 »	67,9 » »
1,85 »	73,7 » »
5,80 »	73,4 » »

Tabelle II.
1 Mol. Glycerin und 2 Mol. KOH.

Wenn 100 Thle. der Lösung enthalten an Glycerin	so lösen 92 Thle. Glycerin auf
0,20 Thle.	29,4 Thle. CuO
0,51 »	65,4 » »
0,72 »	71,6 » »
0,96 »	71,4 » »
1,80 »	73,6 » »
2,56 »	74,7 » »
4,47 »	75,8 » »

1) Es ist in der Abhandlung nicht angegeben, ob das Molecül Eisenchlorid Fe^2Cl^6 oder $FeCl^3$ ist; es scheint aber aus einer Stelle hervorzugehen, dass $FeCl^3$ gemeint ist. St.

Tabelle III.
1 Mol. Glycerin und 3 Mol. KOH.

Wenn 100 Thle. der Lösung enthalten an Glycerin	so lösen 92 Thle. Glycerin auf
0,20 Thle.	47,7 Thle. CuO
0,48 »	72,2 » »
0,72 »	72,7 » »
0,94 »	73,4 » »
1,70 »	73,2 » »
2,58 »	74,5 » »
4,15 »	75,5 » »

Tabelle IV.

Wenn 100 Thle. enthalten an Glycerin	so löst 1 Mol. Glycerin an CuO	bei Gegenwart von folgenden Mol. KOH
0,19	7,0	1
0,20	29,4	2
0,20	47,7	3
0,20	53,9	4
0,20	59,9	6
0,20	64,6	8

Die Menge von 79,3 Thle. CuO (1 Mol.) auf 92 Thle. Glycerin (1 Mol.) wird in keinem Verhältniss erreicht; Verf. meint aber doch, dass da aus dem Resultat der ersten Versuchsreihe (Tab. I) folge, dass eine Lösung die nicht weniger als 5,8% Glycerin enthält immer von je 92 Thle. Glycerin 73,5 Thle., CuO gelöst werden, man aus der Menge von durch eine Flüssigkeit gelösten CuO auf die Menge des darin enthaltenen Glycerins schliessen kann; dass also diess Verhalten zu einer quantitativen Glycerinbestimmung sich verwerthen lasse. Wismuthlösungen mit Glycerin und Kalilauge gemischt zeigten ähnliches Verhalten wie die vorigen Lösungen, nur wird relativ viel weniger Wismuth gelöst. Versuche mit Barium-, Strontium- und Calciumoxyd ergaben die wahrscheinliche Existenz folgender Verbindungen: $BaO + 5C^3H^8O^3$ bis $BaO + 6C^3H^8O^3$; $SrO + 10C^3H^8O^3$ bis $SrO + 20C^3H^8O^3$; $CaO + 32C^3H^8O^3$ bis $CaO + 34C^3H^8O^3$. Ueber ein Mononatriumglycerid, $C^3H^5(ONa)(OH)^2$, ist nach der Beobachtung J. P.'s, den Mittheilungen E. A. Letts[1]) nur hinzuzufügen, dass dasselbe aus Methylalkohol in Schuppen und Warzen krystallisirt. Aus diesem Natriumglycerid hat J. P. durch Fällung mit $CuCl^2$ im Methylalkohol gelöst einen grünen KCl-enthaltenden Kupferglyceridniederschlag erhalten.

In einer Abhandlung über die Einwirkung alkoholischer Aetzkalilösung auf die ätherartigen Nitrokörper zeigen Filipp Hess und Johann Schwab[2]), dass die Methode der Analyse solcher Salpeteräther in specie des **Nitroglycerins** von Beckerhinn[3]) viel zu hohe Zahlen geben muss und auch gibt, da sich erstens alkalische Kalilauge selbst beim Kochen unter Bildung essigsauren und ameisensauren Kalis und demgemäss theilweiser Neu-

1) Berl. Ber. **5**, 159.
2) Wien. Ber. **75**, II, 702.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 148.

tralisirung des freien Alkali oxydirt und zweitens solche Nitrokörper nicht glatt unter Bildung salpetersauren Kaliums sich zersetzen, insofern stets Nitritbildung eintritt. Dies wurde sowohl beim Nitroglycerin wie auch bei der Schiessbaumwolle, dem Nitromannit und beim Nitrozucker constatirt.

So fanden sie im Nitroglycerin, welches nach Dumas' Methode analysirt 15,72 und 15,65% N. ergab, statt dessen 25,3 und 26,0% N.

Auch A. Sauer und E. Ador[1]) machen Mittheilung über die Stickstoffbestimmung im Nitroglycerin. Durch Zersetzung desselben mittelst alkoholischer Kalilauge und Bestimmung des in die alkoholische Lösung als Nitrat und Nitrit gegangenen Stickstoffs konnten sie keine genauen Resultate erhalten. Sie fanden stets zu niedere Zahlen, 12,3; 12,5 und 13 — 14% N., während das von ihnen benutzte Nitroglycerin aus Dynamitpatronen nach Dumas' Methode analysirt 18,35 bis 18,52% N. ergab, also reines Dinitrin war. Bei einem Versuche hatte sich denn auch ergeben, dass beim Erwärmen von Nitroglycerin mit alkoholischer Kalilauge Ammoniak entwickelt wird.

Otto Hehner[2]) hatte ein Verfahren zur Analyse des **Butterfettes** mit besonderer Rücksicht auf Entdeckung und Bestimmung von fremden Fetten beschrieben und gezeigt, dass gewöhnliche Kuhbutter im Maximum 88% in Wasser unlöslicher Fettsäuren bei der Verseifung liefert, während andere Fette, wie z. B. Schweinefett 95% gaben. Max Kretzschmar[3]) zeigte später, dass manche Buttersorten auch bis zu 90% unlösliche Säuren liefern.

Salicylsäureglycerylläther, $C^3H^5(OH)^2(OC^7H^5O^2)$, hat Ch. Göttig[4]) beim Einleiten von Salzsäuregas in auf 100° erwärmte Lösung von Salicylsäure in Glycerin erhalten. Der Aether ist eine farblose und fast geruchlose, in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,13655. Bei gewöhnlicher Temperatur syrupdick, wird er beim Erwärmen dünnflüssig. Siedet nur im Vacuum ohne Zersetzung. Scheint ein bedeutendes Dispersionsvermögen zu besitzen. Zerfällt mit Kali in Glycerin und Kaliumsalicylat.

Ad. Claus und Stein[5]) haben Natrium auf **Epichlorhydrin** einwirken lassen, ohne jedoch eine definirbare Verbindung zu erhalten. Sie constatirten wesentlich, dass die von Hübner und Müller[6]) gemachten Angaben über diese Reaction nicht ganz zutreffend sind. Die sehr unbefriedigende Ausbeute von Epichlorhydrin

1) Arch. sc. ph. nat. **60,** 508; Berl. Ber. **10,** 1982.
2) Z. anal. Ch. **16,** 145.
3) Berl. Ber. **10,** 2091.
4) Berl. Ber. **10,** 1817.
5) Berl. Ber. **10,** 556.
6) Ann. Ch. Ph. **159.**

bei dessen Bereitung aus Dichlorhydrin erklärt sich daraus, dass dieses letztere durch Alkalien theilweise in Glycerin zurückverwandelt wird.

Mannitlösungen besitzen nach G. Bouchardat [1]), wenn auch sehr schwaches, Drehungsvermögen. G. B. hat gefunden, dass eine 4 Meter dicke Schicht concentrirter Mannitlösung die Polarisationsebene entschieden drehte. Auf verschiedenen Wegen erhaltene Mannite zeigte dieselbe Erscheinung. Ueberführung des Mannits in ätherartige Verbindungen oder Auflösen in Borax oder Borsäure erzeugte stets stärker optische active Stoffe. Verf. verglich Mannite aus Traubenzucker, aus Fruchtzucker, natürlich vorkommende und den aus dem Essigäther des letzteren reactivirten Mannit. Wesentlich war es ihm darum zu thun die vollkommene Identität dieser Mannite nachzuweisen, was ihm auch durch Vergleichung nicht allein des optischen Verhaltens, sondern auch der Krystallform der Essigäther gelang. G. B. wendet sich auf Grund seiner Versuche schliesslich gegen die Behauptung von Müntz und Aubin [2]) und kommt zum Schluss, dass Mannit in der That optisch activ und links drehend ist und dass das Drehungsvermögen ca. — 0,15° ist.

Ueber die Versuche von A. Müntz und E. Aubin [3]) betreffend das optische Verhalten des Mannits, welche dieselbe jetzt in einer ausführlichen Abhandlung beschreiben, ist schon früher berichtet worden [4]).

Gährung des Mannits siehe pag. 166.

Das Verhalten des **Quercits** in der Hitze ist nach den Beobachtungen L. Prunier's [5]) folgendes: Wird Quercit in einem luftverdünnten Raume (200 Mm. Druck) langsam bis gegen 280° erhitzt, so verliert er Wasser und liefert neutrale Verbindungen, unter denen eine flüchtige, in Nadeln sublimirende Verbindung $C^{12}H^{22}O^9$ und ein nicht flüchtiger Körper $C^{24}H^{46}O^{19}$[$4C^6H^{12}O^5 - H^2O = C^{24}H^{46}O^{19}$]. Den ersteren Körper, $C^{12}H^{22}O^9$ nennt L. P. Quercitäther; er schmilzt bei 210°, ist unlöslich in Alkohol und Aether und verwandelt sich beim langen Kochen mit Wasser in Quercit. Die zweite Verbindung, $C^{24}H^{46}O^{19}$, entsteht auch schon beim Erhitzen des Quercits auf 100° und scheint ein Gemisch von Quercit mit Quercitäther oder eine Verbindung beider zu sein. Anders ist jedoch das Verhalten des Quercits beim Erhitzen auf 280 bis 300°. Da bilden sich unter CO^2-entwicklung zwei flüchtige, feste, sublimirende Säuren, Nadeln Schmp. 102° und Tafeln Schmp. 110°; zu gleicher Zeit entstehen Hydrochinon und Chinon.

1) Compt. rend. **84**, 34; siehe auch Bichat, Jahresber. f. r. Ch. 1873, 113.
2) Jahresber. f. r. Ch, 1876, 149.
3) Ann. chim. phys. [5], **10**, 553.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 149.
5) Compt. rend. **84**, 184.

Quercitäther der Buttersäure und Essigsäure beschreibt L. Prunier in einer zweiten Notiz [1]). Er stellte die ersteren dar durch Erhitzen von Quercit mit Buttersäure und die der Essigsäure durch Erhitzen mit Eisessig (Monacetin) oder Acetanhydrid (Pentacetin). Monobutyrin, Tributyrin und Pentabutyrin, sowie die Acetine sind amorphe, farblose, feste oder zähe Massen. Kriterien der chemischen Reinheit sind nicht vorhanden. Die Analysen stimmen dagegen recht gut.

In einer besonderen Abhandlung beschreibt L. Prunier [2]) einige Eigenschaften des Quercits als Krystallform, Rotationsvermögen ($[\alpha]_D = 24^0\ 17'$, als Mittel aus vielen, sowohl mit direct erhaltenem als aus seinen Verbindungen mit HCl, HBr, HJ, Essig- und Buttersäure regenerirtem Quercit angestellten Versuchen) und spec. Gew. 1,5845 bei 13^0. Mannit hat bei 13^0 das spec. Gew. 1,521 und unterscheidet sich von Quercit nur durch den Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser; L. P. berechnet nun aus dem spec. Gew. des Quercits und des Wassers, dasjenige des Mannits zu 1,619. Eine Tabelle bezieht sich auf die spec. Gewichte der Lösungen vom Quercit bei verschiedener Temperatur und die bei der Auflösung sich ergebende Contraction, aus welcher man ersieht, dass für alle nicht gesättigten Lösungen die Contraction $^1/_{27}$ beträgt, welche der beim Zucker beobachteten von $^1/_{28}$ sehr nahe kommt. Uebersättigte Lösungen zeigen eine Contraction von $^1/_{26}$. Die Löslichkeit des Quercits ist nicht gross; eine bei 20^0 gesättigte Lösung enthält 11% Quercit.

Kohlehydrate.

Auf eine Abhandlung von V. Jodin [3]) über den Ursprung des Zuckers in den Pflanzen muss als lediglich pflanzenphysiologischen Inhalts nur verwiesen werden.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von **Glycose** mit Natriumäthylat so scheidet sich ein weisser, voluminöser Niederschlag von Natriumglycosat, $C^6H^{11}O^6Na$, ab; derselbe ist sehr hygroskopisch; wird er in einer Wasserstoffatmosphäre auf 100^0 erhitzt, so verliert er 2 Mol. H^2O und geht in eine braune, schwammartig aussehende, amorphe Masse über. Alkoholische Bromlösung erzeugt aus dieser Verbindung die in Blättern krystallisirende Doppelverbindung von Glycose mit $NaBr[2C^6H^{12}O^6 + NaBr]$, nebenbei macht sich der Geruch nach Bromoform bemerkbar. Zu diesen Mittheilungen von

1) Compt. rend. **84**, 1318; Bull. soc. chim. **28**, 64.

2) Bull. soc. chim. **28**, 553. Compt. rend. **85**, 808.

3) Ann. chim. phys. [5], **12**, 491.

M. Hönig und M. Rosenfeld[1]) macht A. P. N. Franchimont im Namen von J. D. R. Scheffer eine Bemerkung[2]).

Einer Abhandlung von C. Neubauer[3]) über die quantitative Bestimmung der Dextrose neben **Laevulose** auf indirectem Wege können wir nur entnehmen, dass derselbe die von Tollens[4]) gefundenen Werthe der spec. Drehung für Dextrose und für Laevulose folgende Werthe zu Grunde legt: Spec. Drehung = —100; Drehungsconstante = 1000.

Auf Abhandlungen von R. Sachsse[5]) und von F. Strohmer und A. Klauss[6]) über quantitative Bestimmung der **Dextrose** muss verwiesen werden. Ebenso auf eine Abhandlung von Eug. Perrot[7]) über die Bestimmung des Zuckers durch Titration.

Behandelt man Nussblätter mit Wasser, so geht ausser einem die Fehling'sche Lösung reducirenden Körper eine zuckerartige Substanz in die Lösung. Die gröblich zerstossenen Blätter werden mit $^2/_3$ ihres Gewichts Kalkmilch übergossen und dann mit kaltem Wasser ausgelaugt; die Lösung wird mit Bleizuckerlösung versetzt, dann filtrirt und zum Filtrate so lange Ammoniak gebracht, als sich der anfängliche Niederschlag noch vermehrt. Der entstandene Niederschlag wird mit einem kleinen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure behandelt, die Lösung filtrirt, mit BaO alle Schwefelsäure gesättigt, wieder filtrirt und dann eingedampft; schliesslich wird das 12—15fache Gewicht an Alkohol zugegeben; es bildet sich ein zäher Niederschlag, der mit wenig Wasser aufgenommen wird und dann an einem kühlen Ort Krystalle liefert, die einige Male umkrystallisirt sehr schön werden. Die Zusammensetzung der Krystalle entspricht der Formel $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$; bei 100° verlieren sie 2 Mol. H^2O. Tanret und Villiers[8]) nennen die Verbindung **Nucit.** Derselbe ist neutral, hat angenehm süssen Geschmack; spec. Gew. 1,54 bei 10°; krystallisirt in klinorhombischen, radial vereinigten Prismen; die meist abgeplattet und in der Richtung dieser Abplattung spaltbar sind (Messung s. Abh.). Sehr löslich in Wasser; bei 10° in 10 Thle. H^2O löslich; unlöslich in Alkohol und Aether. Optisch inactiv. Eine Lösung von 0,25 Gr. in 10CCH^2O in einer Dicke von 20 Cm. reagirt nicht. Er reducirt Fehling'sche Lösung nicht; ist mit Bierhefe nicht gährungsfähig; siedende verdünnte Schwefelsäure verändert ihn wie es scheint nicht. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle zuerst in

1) Berl. Ber. **10,** 871. Wien. Ber. **74,** II, 497.
2) Berl. Ber. **10,** 994.
3) Berl. Ber. **10,** 827.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 150.
5) C. Bl. 1877, 471.
6) C. Bl. 1877, 697; 713.
7) Monit. scient. [3], **7,** 79.
8) Compt. rend. **84,** 393.

ihrem Krystallwasser. Die wasserfreie Substanz bräunt sich schwach bei 195° und schmilzt bei 208°; übrigens scheint sie bei 240° noch nicht zersetzt zu werden. Verdünnte HNO^3 oxydirt, doch sind die Producte noch nicht untersucht. Die Möglichkeit einer Identität des Nucits mit Inosit ist nicht ausgeschlossen.

Löslichkeit des Rohrzuckers in Wasser (H. Courtonne [1])).

100 Gr. Wasser lösen 198,647 Gr. Zucker bei 12,5°
100 » » » 245 » » » 45°.

oder eine gesättigte Lösung von Zucker enthält bei 12,5° 66,5% Zucker bei 45° 71%. Maumené knüpft an diese Angaben einige Bemerkungen [2]).

Das spec. Drehungsvermögen des Rohrzuckers ist von B. Tollens [3]) und von M. Schmitz [4]) bestimmt worden. B. T. schlägt vor die spec. Drehungsvermögen nicht auf feste Substanz zu beziehen, sondern auf Lösungen bestimmten Procentgehaltes, so fand er für eine 10%ige Rohrzuckerlösung $[\alpha]10_D = 66{,}65°$. M. S. fand für wasserfreien Zucker $[\alpha]_D = 64{,}156°$.

Ueber den Einfluss der Alkalinität verschiedener Substanzen auf das Rotationsvermögen des Zuckers liegen verschiedene Angaben vor. H. Pellet [5]) berichtet darüber Folgendes:

1 Gr. der nachverzeichneten Substanzen anullirt die optische Wirkung von Zucker je nach der Concentration in verschiedenem Grade.

	Zuckerlösung von	
	17,3%	5,4%
1 Gr. Natriumcarbonat	0,132	0,040
» krystallisirtes Natriumphosphat	0,036	0,016
» kaustische Soda (Na^2O)	0,480	0,140
» NH^3	0,085	0,073
» $(NH^3)^2CO^2$ (!)	0,067	0,040
» Kali (K^2O)	0,500	0,170
» K^2CO^3	0,065	0,044
» Kalk	1,000	0,900
» Baryt	0,430	0,190

Auf eine Abhandlung von H. Pellet und L. Pasquier [6]) über die Analyse zuckerhaltiger Stoffe sei verwiesen.

Aus einer grösseren Anzahl von Versuchen, welche J. Motteu [7]) mit Rohrzucker angestellt hat, zieht derselbe folgende Schlüsse: Das Licht allein, sowohl directes als diffuses, vermag den Rohrzucker

1) Compt. rend. **85**, 959; Ann. chim. phys. [5], **12**, 569.
2) Compt. rend. **85**, 1026.
3) Berl. Ber. **10**, 1403.
4) Berl. Ber. **10**, 1414.
5) Bull. soc. chim. **28**, 250.
6) Monit. scient. [3], **7**, 1074.
7) Bull. Acad. Belg. [2], **44**, 386.

nicht zu invertiren, einerlei ob Luft Zutritt hat oder nicht. Kaltes Wasser verändert den Zucker nicht; jede Veränderung einer kalten Zuckerlösung ist veranlasst durch Pilze. Wärme (100°) veranlasst Zersetzung einer Zuckerlösung, doch langsamer als diess gewöhnlich angenommen wird. Sauerstoff beschleunigt die Zersetzung; er wird absorbirt und erzeugt CO^2.

Melezitose hat A. Villiers [1]) in einer in Afganistan wachsenden Leguminose gefunden. Sie ist enthalten in einer Manna von Alhagi Maurorum, welche in Persien sehr häufig vorkommt. Diese Manna wird dort unter dem Namen Turanjbin als Nahrungsmittel und als Genussmittel verbraucht. Neben Melezitose hat A. V. in dieser Manna noch Rohrzucker und eine nicht krystallisirende, Fehling's Lösung reducirende Substanz aufgefunden. Das Drehungsvermögen der Melezitose wurde gefunden gleich + 94° 48′ (Uebergangsfarbe) oder +88° 51′ (Natriumlicht). Sie wird durch verdünnte Säuren in reinen Traubenzucker verwandelt. Durch Vergleichung des optischen Verhaltens, des Verhaltens gegen verd. Säuren, sowie durch Messung einiger Winkel der klinorhombischen Krystalle der mit einem Mol. H^2O krystallisirenden Melezitose, $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$, welches aber im Vacuum über H^2SO^4 entweicht, wurde die Identität der Melezitose mit dem Zucker der neuen Manna nachgewiesen. Berthelot [2]) knüpft an diese Mittheilungen einige Bemerkungen, in denen er hauptsächlich hervorhebt das Eigenthümliche des Vorkommens zweier isomerer Zuckerarten $C^{12}H^{22}O^{11}$ in einer Pflanze und die dann auf eine Betrachtung über die Constitution der Melezitose und Trehalose hinauslaufen, welche beide Zuckerarten bei Einwirkung von verd. Säure nur Traubenzucker geben.

Auf eine Abhandlung von Aimé Girard [3]) über die Bestimmung des **reducirend wirkenden Zuckers** im käuflichen Zucker, sowie von H. Morin [4]) über die Natur dieses Zuckers sei verwiesen.

Eine Mittheilung von U. Gayon [5]) behauptet die Thatsache, dass der im rohen Colonialzucker enthaltene nicht krystallisirende Zucker, der eine optisch inactive Glycose ist, aus dem krystallisirenden Zucker entstehe, wenn letzterer in feuchtem Zustande einige Zeit sich selbst überlassen bleibe. Es finde nämlich eine Gährung des rohen und feuchten Zuckers statt, die stets von Kohlensäureentwicklung begleitet sei.

Dass **Glycogen** durch Speichel oder Pankreasferment vollständig

1) Compt. rend. **84,** 35; Bull. soc. chim. **27,** 98; Ann. chim. phys. [5], **12,** 433.
2) Compt. rend. **84,** 38; Bull. soc. chim. **27,** 101; Ann. chim. phys. [5], **12,** 437.
3) Compt. rend. **85,** 800.
4) Compt. rend. **85,** 802.
5) Compt. rend. **84,** 606.

in Traubenzucker übergeht wird von J. Seegen [1]) bestritten. Die Glycogenlösung enthielt bei den Versuchen J. S.'s nach abgelaufener Fermentation nur einen Bruchtheil des Traubenzuckers, der entstehen sollte, wenn alles Glycogen in Traubenzucker verwandelt würde. Der Bruchtheil schwankte zwischen 34 und 41% bei Anwendung von Speichel und zwischen 45 und 48% bei Anwendung von Pankreas.

R. Sachsse [2]) empfiehlt eine zuerst von W. Naegeli (Beiträge zur näheren Kenntniss der **Stärkegruppe** 33) vorgeschlagene Formel der Stärke, nämlich $C^{36}H^{62}O^{31}$, aus welcher sich das Verhältniss der Stärke zum Traubenzucker, der bei der Inversion daraus ensteht stelle wie 99 : 108. R. S. zeigt nun ferner, dass sich Stärke viel rascher als durch verd. Schwefelsäure durch Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 invertiren lasse und dass dann aus je 99 Theilen Stärke 108 Theile Traubenzucker entstehen.

Gährung der Stärke siehe pag. 166.

Bondonneau [3]) gibt **Jodstärke** die Formel $(C^6H^{10}O^5)^5J$; zugleich beschreibt er einige Versuche mit derselben, worauf verwiesen sei.

Gährung des **Dextrins** siehe pag. .

In Erwiederung der Bemerkungen Abel's [4]) zeigen nun P. Champion und H. Pellet [5]), dass die von ihnen analysirte **Schiessbaumwolle** enthalten habe: freie Cellulose 1%; Dinitrocellulose 6% und Pentanitrocellulose 93%. Durch Behandeln der Schiessbaumwolle mit Alkoholäther und Essigäther erhielt man einen sehr geringen Rückstand, der selbst noch stickstoffhaltig war, jedoch im Wesentlichen aus unveränderter Cellulose und anorganischen Stoffen bestand, während die Lösung mit viel Wasser behandelt, reine Pentanitrocellulose fallen liess.

Säuren, Aldehyde und Ketone der Fettreihe.

Fettsäuren.

Auf eine Abhandlung von W. Pawlow [6]) über die Einwirkung von Säurechloriden auf Zinkverbindungen der Alkyle sei verwiesen.

1) C. Bl. 1877, 8 aus Med. C. Bl. **14**, 849.
2) C. Bl. 1877, 732; aus Sitzungsber. d. Naturf. Ges. zu Leipzig, 1877, 30.
3) Bull. soc. chim. **28**, 452; Compt. rend. **85**, 671.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 156.
5) Compt. rend. **84**, 609.
6) Ann. Ch. **188**, 104; Mel. ph. ch. **9**, 719; s. auch Jahresber. f. r. Ch. 1876, 132; 164.

V. Merz und J. Tibiriçá[1]) leiten zur Darstellung von **Ameisensäuren** Kohlenoxyd über auf 200—250° erhitzten Natronkalk, wobei die Absorption des Gases eine sehr rasche und vollständige ist. Auf die Beschaffenheit des Natronkalkes kommt es jedoch sehr viel an.

Ameisensäure von 99% Gehalt entsteht beim Erhitzen von Bariumformiat mit wasserfreier Oxalsäure. Kohlenoxyd entwickelt sich nur bei Beginn der Reaction in geringer Menge. (Lorin[2]).)

Wird Zink, am besten in Berührung mit Kupfer oder Silber in eine Lösung von Ammoniumformiat oder Acetat gebracht, so bilden sich Zinkformiat oder Acetat neben NH^3 und H. (W. R. H.[3]).)

Magnesiumacetat hat L. Patrouillard[4]) in schönen, grossen Krystallen erhalten. Als er Eisessig (600 Gr.) auf kohlensaures Magnesium goss bemerkte er keine Kohlensäureentwicklung; erst nach Zufügung von 150 CC. Wasser trat Gasentwicklung ein, die dann beim Erwärmen und nach zeitweiligem Zufügen von Wasser bis zur Neutralität der Flüssigkeit andauerte. Die so erhaltene Lösung schied nach der Filtration beim Stehen neben Schwefelsäure prachtvolle, glänzende Krystalle ab. Beim Stehen in flachen Gefässen soll sich eine Lösung von Magnesiumacetat zersetzen; dabei soll Magnesiumcarbonat und -formiat, sowie Methylalkohol entstehen.

Saure Acetate. A. Villiers[5]) beschreibt eine Anzahl saurer Natriumacetate, die sich bilden beim Krystallisiren der Lösungen von Natriumacetat in Essigsäure verschiedener Concentration. Er unterscheidet zwei Klassen $NaC^2H^3O^2 + nC^2H^4O^2 + mH^2O$, wo einmal $n + m = 2$, das andere Mal $n + m = 3$ ist. Das Salz $NaC^2H^3O^2 \cdot C^2H^4O^2 \cdot H^2O$, erhielt V. als er 2 Theile trockenes essigsaures Natrium in 2 Theilen Eisessig und 2—3 Thle. Wasser in der Hitze löste und dann erkalten liess. Es schied sich das Salz in schönen quadratischen Krystallen ab, welche sehr weich ein wenig opak und an der Luft veränderlich sind; sie verlieren beim Erwärmen den grössten Theil ihrer Essigsäure. Das Salz $5NaC^2H^3O^2 \cdot 4C^2H^4O^2 \cdot 6H^2O$, krystallisirt in kleinen, abgeplatteten Prismen aus einer Lösung von 1 Thle. Natriumacetat in 1 Thle. Eisessig und 2 Thln. Wasser. Grosse, glänzende Nadeln des Salzes $NaC^2H^3O^2 \cdot 2C^2H^4O^2 \cdot H^2O$ krystallisiren aus einer Lösung von 1 Thl. trockenem essigsauren Natrium in 3 Thln. Eisessig und 1 Thl. Wasser; $4NaC^2H^3O^2 \cdot C^2H^4O^2 \cdot 4H^2O$, aus 9 Thln. $NaC^2H^3O^2$, 13 Thln. H^2O und 7 Thln. Eisessig, bilden kleine, efflorescirende Prismen $5NaC^2H^3O^2 \cdot 2C^2H^4O^2 \cdot 13H^2O$, entsteht aus 2 Thln. $NaC^2H^3O^2$,

1) Berl. Ber. **10**, 2117.
2) Compt, rend. **82**, 752.
3) Ch. News **36**, 168.
4) Compt. rend. **84**, 553.
5) Compt. rend. **84**, 774.

1 Thl. Eisessig und 3 Thln. Wasser. Im Anschluss an diese Mittheilungen bemerkt H. Lescoeur[1]), dass nach seiner Ansicht diese Salze nicht als chemische Verbindungen, sondern als Gemenge betrachtet werden müssen. Er zieht diesen Schluss aus dem Verhalten dieser Salze beim Einbringen in übersättigte Lösungen von Natriumacetat in Essigsäure verschiedener Concentration, wobei sich entweder Würfel von Diacetat, Nadeln von Triacetat oder gleichzeitig Würfel und Nadeln ausscheiden. Manchmal setzen sich freiwillig grosse, rhombische Prismen ab, deren geringe Beständigkeit eine genaue Analyse erschwert; sie scheinen Natriumsesquiacetat darzustellen. Das Studium der Dissociationstension der sauren Natriumacetate führt zu einem ähnlichen Schlusse und es ist daher sehr wahrscheinlich, dass nur zwei oder vielleicht drei bestimmte Verbindungen von Natriumacetat und Essigsäure bestehen. In einer zweiten Mittheilung zeigt dann A. Villiers[2]), dass das von ihm beschriebene wasserhaltige Diacetat in der That, wie Lescoeur vermuthet, nur das wasserfreie Diacetat ist. Dagegen beschreibt A. V. jetzt noch ein Sesquiacetat des Calciums, $Ca(C^2H^3O^2)^2 + C^2H^4O^2 + H^2O$, welches man leicht erhalten soll durch Vermischen gleicher Volumina Eisessig und gesättigter Lösung von Calciumacetat und Stehenlassen der Lösung. Es bildet schöne, anscheinend rhombische Krystalle. Calciumacetat und Zinkacetat lösen sich nicht in Eisessig. Aus verdünnter Essigsäure krystallisirt das Zinksalz in langen Krystallen. Dass saure Acetate wirklich existiren, kann damit demonstrirt werden, dass man die wasserfreien Acetate in einer mit Eisessigdämpfen erfüllten Atmosphäre längere Zeit aufbewahrt. A. V. bestimmte die Gewichtszunahme, welche die neutralen Acetate von Na, K, Ca, Zn, Pb, Ba und Mn erfuhren, als sie längere Zeit unter einer Glocke neben Eisessig aufbewahrt wurden. Daran anschliessend beschreibt A. V.[3]) schliesslich noch folgende Verbindungen: Strontiumsesquiacetat, $Sr(C^2H^3O^2)^2 + C^2H^4O^2 + 2H^2O$; $3Sr(C^2H^3O^2)^2 + 4C^2H^4O^2 + 6H^2O$; $3Sr(C^2H^3O^2)^2 + 4C^2H^4O^2 + 2H^2O$; $4Sr(C^2H^3O^2)^2 + 6C^2H^4O^2 + 3H^2O$; $Ba(C^2H^3O^2)^2 + C^2H^4O^2 + 2H^2O$. Bleiacetat löst sich in grosser Menge in Essigsäure und gibt damit syrupöse Lösungen.

Mischt man **Eisessig mit Brom** am besten im molecularen Verhältnisse, so bleibt selbst bei langem Stehen die Masse unverändert; fügt man nun einige Tropfen Schwefelkohlenstoff zu, so bemerkt man eine deutliche Erwärmung und die Bildung von Krystallen, bald ist die ganze Masse krystallinisch erstarrt. CCl^4 oder $CHCl^3$ bringen nicht die gleiche Wirkung hervor wie CS^2; $CHCl^3$ veranlasst zwar

1) Compt. rend. **84,** 1029; Berl. Ber. **10,** 1175.
2) Compt. rend. **85,** 755.
3) Compt. rend. **85,** 1235.

Erwärmung aber keine Abscheidung von Krystallen. Ein Versuch, durch Einwerfen eines so erzeugten Krystalls in die Mischung von Eisessig und Brom dieselbe zum Erstarren zu bringen, gab nicht den gewünschten Erfolg. Die gebildete Verbindung ist Essigsäuredibromid, $C^2H^4O^2Br^2$. Sie stellt entweder orangerothe, feine büschelförmig vereinigte Nadeln oder morgenrothe, dicke und häufig sehr deutlich ausgebildete, prismatische Krystalle dar, welche, wie es scheint, gegenseitig in einander übergeführt werden können. Die Krystalle schmelzen bei 36—37°; ihr Geruch ist stechend, greift die Athmungsorgane heftig an und reizt die Augen zu Thränen. Die Krystalle sind ausserordentlich hygroskopisch; an der Luft zerfliessen sie fast augenblicklich zu einer rothen Flüssigkeit, welche beim Verdunsten Brom verliert und ein farbloses, nach Essigsäure riechendes Liquidum hinterlässt. In mehr Wasser lösen sie sich unter Abscheidung von Brom und starker Kälteerzeugung auf. Auch in Alkohol und Aether, Benzol und überschüssigem Eisessig sind sie leicht löslich. In $CHCl^3$ und CS^2 unverändert, in CS^2 schwer löslich. Beim Erwärmen im zugeschmolzenen Schenkelrohr scheinen sie in feinen Nadeln zu sublimiren; stärker erhitzt erleiden sie Dissociation (Carl Hell und O. Mühlhäusser[1])).

E. Demole[2]) zeigt, dass die Bildung von **Acetylchlorid** aus Essigsäure, HCl und P^2O^5, welche Friedel[3]) bei einer Temperatur von 80° bewerkstelligt hatte, auch schon bei 0° stattfindet, und dass ebenso bei 0° aus Alkohol und Essigsäure und HCl sich Essigäther bildet. L. Henry[4]) theilt Betrachtungen über die Aetherbildung aus Säure, Alkohol und HCl mit, auf die wir verweisen.

Zur Darstellung des **Essigsäure-Anhydrid** erwärmen J. Kanonnikoff und M. Saytzeff[5]) Acetylchlorid mit Eisessig bis die Entwicklung von HCl aufgehört hat; dann wird fractionirt, wobei in der Regel 50% der theoretischen Ausbeute erhalten werden.

Ueber die Bereitung und Eigenschaften des **Dichloressigäthers** und der **Dichloressigsäure**[6]) machten C. O. Cech und P. Schwebel[7]) Mittheilungen, welche O. Wallach[8]) zu einigen Bemerkungen veranlassten. C. und S. erhielten aus 100 Gr. Chloralhydrat 20 Gr. reinen Dichloressigäther. O. W. zeigt nun, dass die Ausbeute an Aether proportional ist der Reinheit des angewandten Cyankaliums

1) Berl. Ber. **10**, 2102.
2) Berl. Ber. **10**, 1790.
3) Compt. rend. **68**, 1557.
4) Berl. Ber. **10**, 2041. Nur muss hier erwähnt werden, dass L. H. daran erinnert, wie er im Jahre 1866 durch Einleiten von HCl in conc. Schwefelsäure, in welcher CrO^3 suspendirt war, CrO^2Cl^2 erhalten hatte (Bull. Acad. Belg. [2], **21**, 233).
5) Ann. Ch. **185**, 192.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 119.
7) Berl. Ber. **10**, 288.
8) Berl. Ber. **10**, 477.

und gibt an, aus 100 Gr. Chloralhydrat und 50 Gr. käuflichem, gut gepulvertem Kaliumcyanid (von Marquardts Fabrik) 70 Gr. reinen Aether gewonnen zu haben. Ferner meinen C. und S., dass es gut sei, den gebildeten Dichloressigäther rasch sowohl vom Cyankalium als auch vom Wasser zu trennen, da er mit ersterem sich zersetze unter Bildung von braunen, schmierigen, Paracyan enthaltenden Producten und von Wasser leicht gelöst werde. O. W. erinnert diesbezüglich daran, dass Amato [1]) als Zersetzungsproducte des Dichloressigäthers mit KCy wohl charakterisirte Stoffe erhalten habe und dass die beoachtete braune Schmiere von einer Zersetzung des überschüssigen Cyankaliums herrühre. Schliesslich besprechen C. und S. noch die Darstellung der Dichloressigsäure aus dem Aether und empfehlen den Aether durch Erhitzen mit Salzsäure zu verseifen. O. W. erinnert an sein früher angegebenes Verfahren [2]) zur Gewinnung der Dichloressigsäure.

Im Anschluss an die besprochenen Angaben beschreiben C. O. Cech und P. Schwebel eine Verbindung, die sie aus Dichloressigsäure und Anilin erhalten haben, das dichloressigsaure Anilin, das aus Alkohol in feinen, schwach gelblichen, glänzenden, bei 125° schmelzenden und sublimirenden Nadeln krystallisirt, mit conc. Natronlauge Anilin abscheidet und beim Kochen mit verdünnter Natronlauge Phenylcarbylamin und Ameisensäure bildet. Auf einige andere Mittheilungen von O. Wallach zur Kenntniss des Chlorals [3]) und über die Wirkungsweise der Blausäure [4]) sei verwiesen. Beide Abhandlungen enthalten sehr eingehende Beschreibungen der Darstellung von Dichloressigsäure oder Dichloressigäther aus Chloral. Dieselben können hier nicht reproducirt werden. In beiden Abhandlungen wird eingehend von der Wirkung des Cyankaliums auf Chloral gesprochen und dieselbe besonders interpretirt, ferner wird darin gezeigt, dass bei der Darstellung des Dichloressigäthers aus Chloral statt Cyankalium auch gelbes Blutlaugensalz verwendet werden kann.

Dichloressigäther erhielten A. Pinner und Fr. Fuchs [5]) bei Einwirkung von essigsaurem Ammonium auf Chloralacetylcyanid in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Bei Ausschluss von Alkohol entstand Dichloressigsäure (siehe auch bei Chloralacetylcyanid, Art. Cyanverbindungen).

Trichloressigsäure-anhydrid, siehe pag. 144.

Trichloressigsaures Kalium; Verhalten gegen Br^2, J^2 ClJ siehe pag. 144.

---

1) Ann. Ch. Ph. **162,** 389 und Jahresber. f. r. Ch. 1873, 495.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 158.
3) Berl. Ber. **10,** 1525.
4) Berl. Ber. **10,** 2120.
5) Berl. Ber. **10,** 1066; 1067.

Zersetzungsproducte der **Dibromessigsäure** und der **Glyoxylsäure** beschreibt W. H. Perkin[1]). Die zu den Versuchen benutzte Bromessigsäure war durch Einwirkung von Brom auf Essigsäureanhydrid und durch Behandlung der so erhaltenen Monosäure mit Brom im Sonnenlicht bei Siedhitze erzeugt. Aus der Dibromsäure wurde das Silbersalz dargestellt. Dasselbe mit Wasser gekocht zersetzt sich unter Wärmeentwicklung und Bildung von Bromsilber, Dibromessigsäure und Glyoxylsäure, $2(C^2HBr^2AgO^2)+2H^2O=C^2H^2Br^2O^2+C^2H^4O^4+2AgBr$. Mit Alkohol gekocht gab dibromessigsaures Silber ein Gemenge von (wahrscheinlich) Dibromessigäther und Diäthylglyoxylsäureäther. Mit trocknem Aethyläther auf 100° erhitzt, lieferte dibromessigsaures Silber ein dickes öliges Product, welches, nach Reinigen durch Schütteln mit Aether und Natriumcarbonat nach der Formel $C^4H^2Br^2O^4$ zusammengesetzt gefunden wurde. $2(C^2HBr^2AgO^2)=C^4H^2Br^2O^4+2AgBr$. Mit Wasser zersetzt sich dieses Oel in Dibromessigsäure und in Glyoxylsäure. Es besitzt die Eigenschaften eines Anhydrids und mag entweder als Dibromacetoglyoxylid, oder als ein Doppeanhydrid CO_O_CO angesehen werden.

$$\begin{array}{ccc} CO & -O- & CO \\ | & & | \\ CHBr^2 & & CHO \end{array}$$

Reine, durch Kochen von dibromessigsaurem Silber dargestellte und durch Krystallisiren gereinigte Glyoxylsäure mit absolutem Alkohol fünf Stunden lang auf 120—130 ° erhitzt, lieferte eine farblose Flüssigkeit, $C^8H^{16}O^4$, oder

$$\begin{array}{l} COOC^2H^5 \\ | \\ CH\begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{cases} \end{array}$$

Glyoxylsaures Natrium, $C^2H^3NaO^4$, und das entsprechende Kaliumsalz wurden dargestellt. Das von Debus beschriebene, durch Fällen von glyoxylsaurem Calcium durch oxalsaures Ammonium erhaltene sog. Ammoniaksalz hält Perkin, seiner sauren Eigenschaften wegen, für eine Amidosäure und wird in seiner Ansicht durch den Umstand bestärkt, dass oxalsaures Anilin mit glyoxylsaurem Calcium zersetzt ein Product liefert von unzweifelhaft sauren und basischen Eigenschaften.

Durch Einbringen von Brom in auf 100—103° erwärmtes Aethylidenchlorüracetat (Aldehyd-chloracetyl) hat Fr. Kessel[1]) einen **Dibromessigäther** erhalten, dem er die Formel $CH^3_CO_O_CHBr_CH^2Br$ gibt. Derselbe ist flüssig; nicht unzersetzt destillirbar bei gewöhnlichem Druck, lässt er sich unter 340—370 Mm. Druck bei 130—135 ° destilliren. Beim Erhitzen mit Wasser liefert es Essigsäure, HBr und Crotonaldehyd. Aus Aethylidenchlorüracetat und Chlor bei Gegenwart von Jod (bei Abwesenheit von Jod wirken beide

1) Ch. Soc. J. Juli 1877. 2) Berl. Ber. **10**, 1994.

Stoffe nicht aufeinander ein) hat Fr. K. eine ähnliche Verbindung erhalten, wahrscheinlich Dichloressigäther, $CH^3_CO, _O_CHCl_CH^2Cl$.

Zur Darstellung der **Propionsäure** aus Propionnitril erwärmen H. Beckurts und R. Otto [1]) je 50 Gr. Nitril mit 150 Gr. eines Gemisches von 3 Vol. Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser in einem offenen mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf 100°, wobei sich nach ganz kurzer Zeit die anfangs klare Flüssigkeit in Folge der Abscheidung von Propionsäure trübt. Wenn die dann auf der wässrigen Schicht aufschwimmende Oelschicht nicht mehr zunimmt ist die Reaction beendigt. Letztere wird abgehoben und rectificirt. Sie ist wesentlich reine Propionsäure. Aus 50 Gr. Nitril wurden so 60 Gr. reine Propionsäure erhalten.

Um **Dichlorproprionsäure** aus dem Chloranhydrid der Glycerinsäure zu erhalten soll man nach Werigo und Melikoff [2]) dasselbe zuerst durch alkoholisches Kali in Monochloracrylsäure verwandeln und diese dann mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erwärmen. Die so erhaltene Dichlorpropionsäure schmilzt bei 50° und ihr Aethyläther siedet bei 183 bis 184°. Sie ist identisch mit der Dichlorpropionsäure aus Allylalkoholchlorid (Louis Henry [3])).

α-Dichlorpropionsäure wird nach H. Beckurts und R. Otto [4]) beim Erhitzen mit dem gleichen Gewicht Wasser auf 120—150° in Brenztraubensäure verwandelt, welche ihrerseits zum grössten Theil unter Bildung ihrer bekannten, von Böttinger genauer untersuchten Condensationsproducte zersetzt wird. Ebenso wird der Dichlorpropionsäureäthyläther bei 150° durch Wasser zersetzt in Pyrotraubensäure und eine specifisch leichtere, ätherisch riechende Flüssigkeit. Klimenko [5]) hatte angegeben durch Zersetzung einer Dichlorpropionsäure, welche mit obiger identisch ist mittelst Silberoxyd carbacetoxylsaures Silber erhalten zu haben. H. B. und R. O. fanden, dass Ag^2O oder Ag^2CO^3 die Dichlorpropionsäure zunächst in Monochloracrylsäure und weiter in Brenztraubensäure verwandelt, während bei Ueberschuss von Ag^2O, CO^2 und Essigsäure entstehen sollen [6]). Letztere wiederholen nun ihre früheren Angaben und bemerken, dass es ihnen nicht gelungen sei Carbacetoxylsäure zu erhalten. Den Erstarrungspunkt der α-Dichlorpropionsäure fanden H. B. und R. O. bei höherer Temperatur als früher [7]) angegeben, nämlich bei 0° bis — 3°.

---

1) Berl. Ber. **10**, 262.
2) Berl. Ber. **10**, 1499.
3) Berl. Ber. **10**, 1854, siehe auch Jahresber. f. r. Ch. 1874, 166; 183.
4) Berl. Ber. **10**, 2037.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 221.
6) Siehe bei Monochloracrylsäure dieses Bds. und Jahresber. f. r. Ch. 1876, 159.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 159.

α-Dichlorpropionsäure in Benzol gelöst liefert mit fein getheiltem Silber je nach der Menge desselben eine **Dichloradipinsäure**, $\begin{matrix} CCl\begin{cases} CH^3 \\ COOH \end{cases} \\ | \\ CCl\begin{cases} CH^3 \\ COOH \end{cases} \end{matrix}$, welche aus Wasser in grossen, wassserhellen, quadratischen Formen krystallisirt, bei 185° schmilzt und von Natriumamalgam in eine bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige, chlorfreie Säure übergeführt wird und demnach kein Substitutionsproduct der gewöhnlichen aus Schleimsäure erhaltenen Adipinsäure zu sein scheint, sondern das Chlorid einer mit der Hydromuconsäure vielleicht identischen, wahrscheinlich aber isomeren Säure $\begin{matrix} C\begin{cases} CH^3 \\ COOH \end{cases} \\ \| \\ C\begin{cases} CH^3, \\ COOH \end{cases} \end{matrix}$ (H. Beckurts und R. Otto [1])).

E. Erlenmeyer [2]) gibt an, dass **Buttersäure** sowohl wie **Capronsäure** bei hinreichend langem Erhitzen mit Brom auf 100° vollständig in Bromsäuren verwandelt werden und dass dann fast nur α-Säuren gebildet werden.

Monobromisobuttersäure $(CH^3)^2{=}CBr{-}COOH$, schmilzt nach Carl Hell und A. Waldbaur [3]) bei 48°, nicht bei 54° wie Markownikoff zuletzt angegeben hatte.

Zur Reindarstellung der **Valeriansäure** stellt Lescoeur [4]) zuerst durch Auflösen von Natrium- oder Kaliumvalerat in Valeriansäure und Erkaltenlassen der Lösung die sauren Valeriate, $NaC^5N^9O^2 + 2C^5H^{10}O^2$ und $KC^5H^9O^2 + 2C^5H^{10}O^2$, in Krystallen dar, die er dann auf 200°—300° erhitzt, wobei unter 200° anfänglich nur Wasser, später reine Valeriansäure überdestillirt. Dieselbe siedet bei 174° unter 770 Mm. Druck; bleibt flüssig bei 15°; spec. Gew. 0,948 bei 14,5°; sie dreht bei einer Schicht von 100.Mm. um ca. 1° (gelbes Licht).

Gährungscapronsäure, s. pag. 155.

Gährungscapronsäure wird wie durch Salpetersäure auch durch Chromsäuregemisch zu Bernsteinsäure und Essigsäure, die Normalheptylsäure zu Bersnsteinsäure und Propionsäure oxydirt. (E. Erlenmeyer [5])).

Trichlorcapronsäure siehe bei Hexylchloral pag. 187.

Oenanthylsäure s. pag. 156.

Oenanthylsäure aus Oenanthol ist von Th. Mehlis [6]) neuerdings untersucht worden. Er macht folgende von früheren ab-

1) Berl. Ber. **10,** 1503.
2) Berl. Ber. **10,** 636.
3) Berl. Ber. **10,** 448.
4) Bull. soc. chim. **27,** 104.
5) Berl. Ber. **10,** 637.
6) Ann. Ch. **185,** 358.

weichende oder dieselben ergänzende Angaben: 1 Thl. Kaliumsalz löst sich bei 22° in 64 Thln. Wassers. Aethyläther, spec. Gew. 0,871 bei 24°. Oenanthnitril, $C^7H^{13}N$ aus Oenanthylsäure und KCNS nach Letts[1]) siedet zwischen 175 und 178°; spec. Gew. 0,895 bei 22°. Oenanthamid, $C^7H^{13}ONH^2$, neben den vorigen erhalten; Blätter, Schmp. 94—95°. Oenanthylsäure-anhydrid, $(C^7H^{13}O)^2O$, dickflüssig, Sdp. 268—271°; spec. Gew. 0,932 bei 21°. C. Schorlemmer[2]) macht zu dieser Abhandlung einige Bemerkungen und corrigirt bei dieser Gelegenheit den Siedepunkt des reinen Heptylalkohols[3]) aus Oenanthol zu 175,5°.

Diäthylmethylessigsäure. $\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^3\\CH^3\end{matrix}\!\!\Big>C\text{–}COOH$, eine neue Heptylsäure wird von Idanow[4]) beschrieben. Genau so wie Butlerow aus Trimethylcarbinoljodid die Trimethylessigsäure erhalten hatte[5]), erhält man aus Diäthylmethylcarbinoljodid die obige Säure. Sie ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, nahezu unlöslich in Wasser, von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, wird bei — 20° nicht fest, siedet bei 207—208° bei 753 Mm. Ein saures Kaliumsalz krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln; das neutrale Salz krystallisirt nicht. Silbersalz ist ein weisser, voluminöser aus heissem Wasser in kleinen Nädelchen krystallisirender Niederschlag, $AgC^7H^{13}O^2$. Das Zinksalz ist ein wenig löslicher, weisser Niederschlag. Das Bariumsalz, $Ba(C^7H^{13}O^2)^2+5H^2O$, ist leicht löslich in Wasser und bildet leicht übersättigte Lösungen; beim Erhizen trüben sich die Lösungen unter Abscheidung kleiner Mengen von $BaCO^3$. Eine concentrirte Lösung erstarrte beim raschen Erkalten zu einer Masse abgeplatteter, sternförmig gruppirter Nadeln. Bei der Zersetzung des rohen Cyanids mit Salzsäure, wobei sich die beschriebene Säure bildet, entsteht als Nebenproduct ein flüssiger, flüchtiger Körper, wahrscheinlich das Amin des Diäthylmethylcarbinols.

Octylsäure $\begin{matrix}(CH^3)^3{\equiv}C\text{–}CH^2\\CH^3\end{matrix}\!\!\Big>CH\text{–}COOH$ siehe bei Isodibutylen pag. 163.

Zwei neue Fettsäuren beschreibt C. T. Kingzett[6]) als Bestandtheile der **Cacaobutter.** Die Zusammensetzungen derselben correspondiren mit den Formeln $C^{12}H^{24}O^2$ und $C^{64}H^{128}O^2$. Erstere ist die Formel der bei 43° schmelzende Laurinsäure, während der Schmelzpunkt des neuen Körpers bei 57.5 liegt. Für die zweite Säure schlägt

---

1) Berl. Ber. **5**, 669.
2) Ann. Ch. **186**, 395; siehe auch Jahresber. f. r. Ch. 1873, 127, 128.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 122.
4) Mel. ch. ph. **9**, 611; Ann. Ch. **185**, 120 (dort steht Schdanow).
5) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 124.
6) Ch. Soc. J. Nov. 1877.

K. den Namen Theobromsäure vor. Sie krystallisirt in mikroscopischen Nadeln, und schmilzt bei 72,2. Die Existenz beider Körper scheint sehr zweifelhaft, da K. dieselben nicht absolut rein erhalten konnte und die Resultate seiner Analysen ungenügende Anhaltspunkte abgeben.

Aldehyde der Fettsäuren.

Einwirkung von Zinkaethyl auf Acetaldehyd (Bildung von Methyläthylcarbinol, G. Wagner [1]).

Trimolecularen Acetthialdehyd, dessen Formel H. Klinger [2]) geneigt ist zu schreiben, $\left.\begin{matrix}CH^3_CH—S\\CH^3_CH—S\end{matrix}\right\rangle S \left\langle\right. CH_CH^3$, hat derselbe mit Jodmethyl erhitzt und dabei neben andern nicht definirten Stoffen Trimethylsulfinjodid erhalten. Einmal war die Ausbeute an diesem Körper entsprechend der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}CH^3_CH—S\\CH^3_CH—S\end{matrix}\right\rangle S \left\langle\right. CHCH^3 + 3CH^3J = (CH^3)^2SJ + \left.\begin{matrix}CH^3_CHJ_S\\CH^3_CHJ_S\end{matrix}\right\rangle CH_CH^3.$$

Die letztere Verbindung wurde übrigens nicht isolirt.

Anneessens [3]) erklärt die Nebel, welche bei Annäherung von Ammoniak ausdunstenden Körpern an **Chloralhydrat** entstehen und als deren Entstehungsursache man einem Gehalt des Letzteren an freier Salzsäure ansah, durch die Bildung von ameisensaurem Ammonium, was er durch den Nachweis von unter solchen Umständen entstandener Ameisensäure bestätigen konnte.

Während von A. Naumann [4]) bereits nachgewiesen worden war, dass sich Chloralhydrat bei 78° vollständig in Chloral und Wasser spaltet und Wurtz diess bestätigt glaubt L. Troost aus seinen Versuchen folgern zu müssen, dass Chloralhydrat beim Verdampfen einen doppelt so grossen Raum einnehme als es nach dem Avogadrischen Satze sollte, jedoch nicht in Chloral und Wasser gespalten sei, also eine Ausnahme vom Avogadrischen Satze involvire. Ueber diese Frage entspann sich eine lebhafte Controverse über die in so weit berichtet werden muss, als dabei neue Methoden zur Bestimmung der Dissociation das Chloralhydrats angewandt wurden. Nach Naumann müsste der Chloralhydratdampf dessen Tension bei 78 und 100° F sein mag sich wie ein feuchtes Gas verhalten, bestehend aus gleichen Volumen Gas und Wasserdampf, die beide eine Tension von $\frac{F}{2}$ zeigen würden; in dem von Troost gesetzten Falle

1) Mel. ph. ch. **9,** 497; Jahresber. f. r. Ch. 1876, 129.
2) Berl. Ber. **10,** 1879.
3) Arch. Pharm. [3], **11,** 176; aus Journal de Pharm. d'Anvers 1877, 1.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 162.

müsste sich der Chloralhydratdampf als ein trockenes Gas erweisen. Um dieses zu entscheiden, kann man nicht Chlorcalcium oder ähnliche Mittel anwenden, durch welche man Gase zu trocknen pflegt; diese entziehen dem Chloralhydrat Wasser, weil sie bei ihrer Verbindung mit Wasserdampf mehr Wärme entwickeln als das Chloral. Dagegen fand Troost [1]) in den Dissociationserscheinungen bei passend gewählten Bedingungen eine allgemeine Methode, einfache Dämpfe von Dampfgemischen zu unterscheiden. Bringt man in den Dampf des Chloralhydrats ein wasserhaltiges Salz, dessen Dissociationstension bekannt und $< \frac{F}{2}$ ist, so wird, falls das Chloralhydrat sich zersetzt, jenes Salz eine grössere Menge Wasserdampf vorfinden, als die, welche es bei derselben Temperatur entwickeln kann; es wird keine Dissociation eintreten, und die Tension F wird durch Einführung des Salzes in den zu untersuchenden Dampf nicht geändert; ist dagegen das Chlorhydrat unzersetzt in Dampfform, so wird das Salz wie in einem trockenen Gase Dissociation erleiden; die Tension wird also zunehmen; sie würde $F + f$ werden, wenn das Gesetz über die Mischung von Gasen und Dämpfen streng gültig wäre. Troost wandte neutrales Kaliumoxalat, $C^2O^4K^2 + H^2O$ an, dessen Dissociationstension merklich ist, doch weit geringer, als die Tension des Wasserdampfes bei gleicher Temperatur. Die mit dem Hofmann'schen Apparat bei 78° und 100° ausgeführten Versuche ergaben eine Zunahme der Tension; das wasserhaltige Salz erlitt Dissociation wie in einem trockenen Gase. Sonach kann das Chloralhydrat bei 78° und 100° in Dampfform bestehen. St. Claire Deville [2]) macht zu diesen Mittheilungen einige historische Bemerkungen, die aber nichts wesentlich Neues enthalten. Hierauf erwiedert Wurtz [3]), dass abgesehen von Unregelmässigkeiten, welche die chemische Wirkung des Chloralhydrats auf Kaliumoxalat hervorrufen könnte, eine Reihe von durch ihn angestellter Versuche ergebe, dass das Kaliumoxalat sehr schwer von hygroscopischem Wasser zu befreien ist und desshalb auch in einem Gemenge von gleichen Theilen Luft und Wasserdampf eine Vermehrung der Tension bewirke und zwar etwa in demselben Maasse wie im Chloralhydratdampf. In einem trockenen Gase, z. B. in trockner Luft ist dagegen die Dissociation des Kaliumoxalats weit stärker als im Chloralhydratdampf; derselbe ist sonach nicht als ein unzersetztes Gas, sondern als ein Gemenge von Chloral und Wasserdampf zu betrachten. Wurtz hat ferner das krystallisirte Kaliumoxalat mit der grössten Sorgfalt vom hygroskopischen Wasser zu befreien

1) Compt. rend. **84**, 708.
2) Compt. rend. **84**, 711.
3) Compt. rend. **84**, 977; 1232.

gesucht. Es erleidet dann nach weiteren Versuchen im Dampf des Chloralhydrats keine merkliche Dissociation [1]). Troost [2]) sucht nunmehr auf einem anderen Wege zu beweisen, dass Chloralhydratdampf unzersetzt sei, und zwar indem er wasserfreies oxalsaures Kalium in denselben einbringt und erwartet im Falle der Zersetzung des Chloralhydrates eine Abnahme der Tension, im Falle des Unzersetztseins dagegen keine Veränderung des Kaliumoxalats beobachten zu können. Ein genau gemessenes Volumen neutralen Kaliumoxalates (1 CC ungefähr ist 1,5 Gr.) trocken (im Vacuum), rein, pulverisirt, wird in eine Hofmann'sche Röhre eingeführt, deren Vacuum etwa 280—300 CC. fasst. Man erhitzt nun im Alkoholdampf auf 78° und lässt sich das Salz zersetzen. Nach einiger Zeit bringt man in den gleichen Raum eine gewogene Menge von Chloralhydrat und hält nun längere Zeit auf 78,4° bis 78,6°. Zersetzt sich nun das Chloralhydrat, so wird der entstehende Wasserdampf vom nun entwässertem Kaliumoxalat aufgenommen werden. Die Tension wird allmählig geringer werden als sie sich nach der Menge des vorhandenen Chloralhydrats und derjenigen des aus dem Kaliumoxalat stammenden Wasserdampfs berechnet. Diess ist nun nicht der Fall, obgleich die Tension nicht ganz constant blieb, sondern wie sich aus nachstehender Tabelle ergibt etwas abnahm.

	I.	II.	III.	IV.
Gewicht des Chlorals . . .	0,1295 Gr.	0,130 Gr.	0,134 Gr.	0,124 Gr.
Druck nach Einführung des Chlorals in die Röhre sofort	176 Mm.	172 Mm.	188 Mm.	162 Mm.
nach 30 Min. . . .	174 »	171 »	187 »	162 »
nach 2 St.	171 »	170 »	182 »	—
nach 5 St.	169 »	— »	176 »	—
nach 9 St.	167 »	— »	173 »	—
nach 12 St.	166 »	— »	173 »	—
Schliessliches Volumen der Mischung	290,5 CC.	289,5 CC.	289,5 CC.	289 CC.
ber. Tension des Chloralhydrates	119,7 Mm.	210,5 Mm.	124 Mm.	115,1 Mm.
Tension des Wassers aus dem Salz	47,2 »	49,7 »	49 »	47,7 »

Die Beobachtungen bei 100° ergaben ähnliche Resultate und L. Troost schliesst daraus, dass Chloralhydrat selbst bei 100° noch unzersetzt sei. Ein Gegenversuch bei dem in den, wasserfreies Kaliumoxalat und Chloralhydratdampf enthaltenden Raum Wasser gebracht wurde, gab insofern ein übereinstimmendes Resultat, als das Wasser absorbirt wurde. L. Tr. glaubt also, dass es Substanzen gebe, welche im Dampf-

1) Pogg. Bbl. **1**, 279; 456. 2) Compt. rend. **85**, 32; 400.

zustand nicht denselben Raum einnehmen wie die meisten andern und dass desshalb der Avogadrische Satz nicht allgemein gültig sei.

Versuche von Wurtz[1]) mit Chloralalkoholat und von Troost[2]) mit Aethylat, Methylat und Amylat des Chlorals führten zur Beobachtung, dass diese drei Körper im Dampfzustand ebenfalls den doppelten Raum einnehmen, als sie nach Avogadro's Satz einnehmen sollten.

Die von Wurtz im Hofmann'schen Apparat beobachteten Zahlen sind fofgende:

Gewicht des Chloralalkoholats . . .	0,094 Gr.
Druck (Temperatur 27°)	0,7557 M.
Höhe der Quecksilbersäule bei 100° .	0,514 M.
» » corr. » » » .	0,5081 M.
Tension des Chloralkoholatdampfes .	0,2476 M.
Gefundene Dampfdichte	3,33 M.
berechnet für $C^2HCl^3O + C^2H^6O$ . .	3,35 M.

während L. Troost folgende Zahlen mittheilt.

	Temperatur des Dampfes	Spannkraft des Dampfes	Beobachtete Dichte	Berechnet 3)
Methylat des Chlorals	99,8°	282 Mm.	2,92	3,1
Aethylat » »	99,3°	254,8 »	3,36	3,35
Amylat » »	127,5°	259 »	3,98	4,08

W. hält seine Beobachtungen für einen Beweis der Zersetzung des Chloralalkoholats, L. T. für einen Beweis, dass auch diese Chloralverbindungen dem Avogadrischen Satz nicht entsprechen.

Wie aus Acetaldehyd Crotonaldehyd entsteht, so haben Lieben und Zeisel[4]) jetzt aus **Proponaldehyd** ein Condensationsproduct erhalten. Es hat die Formel $C^6H^{10}O$, siedet bei 137° und riecht stechend.

Butylchloral gab O. Wallach[5]) beim Kochen mit Blutlaugensalz und Wasser viel Monochlorcrotonsäure.

Hexylchloral hat A. Pinner[6]) aus dem käuflichen Butylchloral abgeschieden, Es siedet bei 212 bis 214° gibt bei Oxydation Trichlorcapronsäure, Schmp. 64°, welche bei Reduction eine bei 39° schmelzende Säure liefert, die A. P. vorläufig für verschieden erklärt von den mit ihr isomeren Säuren $C^6H^{10}O^2$. Auf die Beschreibung von Versuchen A. P.'s zur Untersuchung der Entstehung von Butylchloral und Hexylchloral bei der Darstellung des Chlorals sei verwiesen. Er erwähnt noch eine im Rohbutylchloral enthaltene Verbindung, $C^3H^4Cl^4$, Sdp. 150°.

1) Compt. rend. **85,** 49.
2) Compt. rend. **85,** 144.
3) Unter der Annahme des doppelten Volumens als Avogadro's-Satz verlangt.
4) Wien. Anz. 1877, 178.
5) Berl. Ber. **10,** 1530.
6) Berl. Ber. **10,** 1052.

Durch Destillation von Ricinusöl im stark luftverdünnten Raume erhielt O. Krafft[1]) viel **Oenanthol** (beste Darstellung dieses Körpers) und eine Säure $C^{11}H^{20}O^{2}$. Dieselbe destillirt etwa bei 100° mehr über als das Oenanthol. Schmp. 24,5°; Sdp. 198 bis 200° unter 90 Mm. Druck. Diese krystallisirende Säure gibt ein gut krystallisirendes Bariumsalz. Mit schmelzendem Kali zersetzt sie sich unter Bildung von Nonylsäure und Essigsäure. Mit Brom verbindet sie sich zu einem krystallisirenden, bei 38° schmelzenden Bromid. Die Bildung des Oenanthols neben der neuen Säure könnte auf die Zersetzung der Ricinusölsäure nach folgender Gleichung zurückgeführt werden.

$$C^{18}H^{34}O^{3} = C^{7}H^{14}O + C^{11}H^{20}O^{2}.$$

Ketone der Fettsäuren.

Monochlorketone stellt B. Étard[2]) durch Einwirkung von Chromoxychlorid auf die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe oder in einigen Fällen auch auf deren Chloride dar. So entsteht aus gewöhnlichem Amylchlorid Chlorisopropylketon, $CH^{2}Cl\text{-}CO\text{-}CH\langle{}^{CH^{3},}_{CH^{3},}$ dieselbe Verbindung bildet sich auch aus Pentan. Die höheren Homologe bilden sich noch leichter. A. E. hat so dargestellt ausser dem erwähnten Keton die Verbindung $C^{6}H^{11}OCl$ und $C^{7}H^{13}OCl$. Das Chlorisopropylmethylketon ist eine bewegliche, etwas gelbliche Flüssigkeit von charakteristischem aromatischem Geruch. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei ca. 120°.

Hexabromaceton, $CBr^{3}\text{-}CO\text{-}CBr^{3}$, entsteht als Endproduct der Einwirkung von Brom auf eine sehr verdünnte wässrige Lösung von $C^{6}H^{2}(NH^{2})^{3}OH\ HCl$ oder $C^{6}H^{2}(NH^{2})^{3}OH\ HBr$ oder aus dem Anfangsproduct der Einwirkung von Brom auf diese Salze, aus dem Bromdichromazin (s. d.), wenn man diesen Körper in Wasser suspendirt und Brom zufügt. Bei gewöhnlicher Temperatur vollendet sich die Reaction erst in mehreren Stunden im zugeschmolzenen Rohr bei 100° erfolgt sie in wenig Minuten. An Stelle des Bromdichromazins scheiden sich weisse, glänzende Blättchen eines neuen Körpers aus, die aus $CCl^{3}H$ in Form grosser, stark lichtbrechender Krystalle, die dem monoklinen System angehören erhalten werden. Neben Hexabromaceton findet sich in der Reactionsflüssigkeit nur BrH und $NH^{4}Br$, das sich bei der Reaction entwickelnde Gas ist CO^{2}. Die Krystalle sind in kaltem und kochendem Wasser absolut unlöslich, sie

1) Berl. Ber. **10**, 2035. 2) Compt. rend. **84**, 951.

lösen sich leicht und unverändert in CCl^3H, CS^2, C^6H^6 und reinem Aether. In verdünntem oder absolutem Alkohol lösen sie sich gleichfalls, werden aber hierbei theilweise zersetzt. Beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich nur ein kleiner Theil der Verbindung unverändert aus, während die grössere Menge in Form eines chloroformartig riechenden, rothbraunen Oeles abgeschieden wird. Eine ätherische oder alkoholische Lösung ist neutral. Die Krystalle sind geschmacklos, erzeugen aber nach längerer Zeit auf der Zunge anhaltendes Brennen. Die Substanz schmilzt schon unter Wasser, ihr wahrer Schmp. liegt bei 107—109°. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten strahlig krystallinisch. Ueber den Schmp. erhitzt, sublimirt ein kleiner Theil, der grössere wird unter Bildung von Bromdämpfen und Braunfärbung bei ca. 200° total zersetzt.

Beim Kochen mit Aetzkali oder Aetznatron zerfällt das Hexabromaceton in CBr^3H. Selbst rothe rauchende NO^3H ist beim Kochen ohne Einwirkung, aber beim Erhitzen auf 150° zerlegt sie das CBr^3COCBr^3 in Brompikrin und CO^2. Trocknes NH^3 verwandelt Ersteres quantitativ in $CBr^3\text{-}CONH^2$ (s. d.) und CBr^3H, analog der Zersetzung die Cloëz [1]) bei dem Pentabromaceton beobachtete. Natriumamalgam verwandelt das Hexabromaceton in Isopropylalkohol. (Weidel und Gruber [2])).

Keton $(CH^3)^3{\equiv}C\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$ siehe bei Isodibutylen pag. 164.

Das **Pinakon,** $C^8H^{16}O$, aus Methyläthylketon schmilzt ungefähr bei 20° und siedet bei 200—205°. (G. Lawrinowitsch [3]).)

Auf einige Angaben von Ad. Lieben und G. Janecek [4]) über **Capron** sei mit Rücksicht darauf nur verwiesen, weil über dieselben schon Hercz früher [5]) berichtet hatte. Wir wollen nur bemerken, dass die Dampfdichte desselben bei 273° bestimmt zu 5,98, Schmp. 14,6° und Sdp. 226,3 bei 740 Mm. gefunden wurden.

Einbasische wasserstoffärmere Säuren.

Eine Methode zur Darstellung einfach, zweifach und dreifach gechlorter, einbasischer, ungesättigter Säuren skizzirt E. Demarçay [6]). Durch Einwirkung von

1) Ann. Ch. **122,** 121.
2) Wien. Ber. **75,** II. 879. Berl. Ber. **10,** 1147.
3) Ann. Ch. **185,** 123; Mel. ph. ch. **9,** 711; siehe auch Jahresber. f. r. Ch. 1876, 163.
4) Ann. Ch. **187,** 132; Wien. Ber. II, **75,** 351.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 163.
6) Compt. rend. **84,** 554.

PCl^5 auf alkylsubstituirten Acetessigäther, $CH^3_CO_CH_COOC^2H^5$, erhielt er Monochlormethyl-, -äthyl, -propyl, -isopropyl und -allylcrotonsäure. Diese sind nach den allgemeinen Formeln $C^nH^{2n-3}ClO^2$ und $C^nH^{2n-5}ClO^2$ zusammengesetzt. Aus Dimethylacetessigäther erhielt E. D. die Monochlordimethylcrotonsäure, $CH^2{=}CCl_C(CH^3)^2_COOC^2H^5$. Um zu Säuren zu gelangen, welche der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-6}Cl^2O^2$ entsprechen, wählte E. D. die Einwirkung von PCl^5 auf Diacetessigäther, $(CH^3_CO)^2{=}CH_COOC^2H^5$. Er erhielt so einen Dichlorsorbinsäureäther $\begin{matrix} CH^2{=}CCl \\ CH^2{=}CCl \end{matrix}\!\rangle CH_COOC^2H^5$ oder $\begin{matrix} CH^2{=}CCl \\ CH^3_CCl \end{matrix}\!\rangle C_COOC^2H^5$. E. D. hofft durch Einwirkung von PCl^5 auf Acetessigäther, in welchem die beiden noch aus dem Essigäther stammenden Wasserstoffatome durch Säureradicale vertreten sind, z. B. durch Acetyl zu Säuren $C^nH^{2n-9}Cl^3O^2$ zu gelangen. Z. B. aus

$$\begin{matrix} CH^3_CO \\ CH^3_CO \\ CH^3_CO \end{matrix}\!\rangle C_COOC^2O^5 \text{ zu erhalteen } \begin{matrix} CH^2{=}CCl \\ CH^2{=}CCl \\ CH^2{=}CCl \end{matrix}\!\rangle C_COO^2H^5.$$

Die oben genannten Säuren sind ebenso wenig beschrieben wie die Details ihrer Darstellung.

Ed. Linnemann[1]) äussert seine Meinung über das Verhalten des **Natriumacrylates** gegen schmelzendes Kali, vorzugsweise mit Rücksicht auf die neuere Erlenmeyer'sche Beobachtung.

Die schon früher [2]) signalisirten aus Chloralid durch Reduction entstehenden **Chloracrylsäuren** beschreiben O. Wallach und P. Hunäus [3]) nunmehr genauer. Es bilden sich gleichzeitig Monochloracrylsäure, $CHCl{=}CH_COOH$, und Dichloracrylsäure, $CCl^2{=}CH_COOH$. Den Schmelzpunkt der Monochloracrylsäure fanden sie bei 84—85 ° und den Siedepunkt ihres Aethyläthers bei 143—145 °. Sie halten dieselbe für wahrscheinlich identisch mit der von Werigo und Werner[4]) aus Glycerinsäure und für jedenfalls identisch mit der von Pinner[5]) aus Trichlormilchsäureäther gebildeten Säure, obgleich W. und W. den Schmelzpunkt ihrer Monochloracrylsäure bei 65 ° fanden, während P., der seine Säure früher nur flüssig erhielt, laut einer brieflichen Mittheilung an O. W. und P. H. dieselbe jetzt auch in festem Zustande gewonnen hat. Dichloracrylsäure, welche aus Chloralid viel reichlicher entsteht als die Monochlorsäure, krystallisirt aus Chloroform in feinen Nadeln, oder in prismatischen, glänzenden Krystallen des monoklinen Systems. (Messung d. Bodewig, siehe Abh.) Sie löst sich schwer in Wasser,

1) Berl. Ber. **10,** 1121.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 153.
3) Berl. Ber. **10,** 567.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 133.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 157.

ungemein leicht in Aether und Chloroform, ist sehr flüchtig, zersetzt sich beim Destilliren und schmilzt bei 66—67 °. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt und dann rasch abgekühlt schmilzt sie bei 63—64 °, nach längerem Aufbewahren aber wieder bei 66—67 °. Sie vermag kein Brom zu addiren. Aethyläther ist eine stark riechende bei 173—175 ° siedende Flüssigkeit. Silbersalz, $C^3HCl^2O^2Ag$, beständige weisse Nadeln, die sich aus stark verdünntem Weingeist umkrystallisiren lassen. Bariumsalz, $(C^3HCl^2O^2)^2Ba + 5H^2O$, bildet glänzende Schuppen, die in Wasser leicht löslich, an der Luft und im Exsiccator Wasser verlieren. Calciumsalz gleicht dem vorigen und krystallisirt in verwitternden Prismen. Kaliumsalz stark lichtbrechende Tafeln. Zinksalz, $(C^3HCl^2O^2)^2Zn + 2H^2O$, lange compacte Krystalle. Mangansalz schwach gefärbte, warzenförmige Aggregate. Chlorid, $CCl^2{=}CH_COCl$, aus freier Säure und PCl^5, siedet oberhalb 145° und gibt mit Ammoniak das aus Chloroform in verfilzten Nadeln vom Schmp. 112—113 ° krystallisirende Amid, $CCl^2{=}CH_CONH^2$. Wird die Säure mit Silberoxyd (und H^2O) auf 125 ° erhitzt, so entsteht Malonsäure.

Wie α-dichlorpropionsaures Silber sich sehr leicht in AgCl und **Monochloracrylsäure** umsetzt [1]), so haben jetzt H. Beckurts und R. Otto [2]) gefunden, dass Monochloracrylsäure, wenn man sie längere Zeit mit Ag^2O oder Ag^2CO^3 und Wasser kocht, Brenztraubensäure und AgCl liefert. Ueber die bei der Zersetzung der α-Dichlorpropionsäure entstehenden α-Monochloracrylsäure machen H. Beckurts und R. Otto [3]) folgende ausführliche Mittheilungen. Zur Darstellung trägt man Ag^2CO^3($^1/_2$ Mol.) in kleinen Portionen in die mit nur wenig Wasser verdünnte α-Dichlorpropionsäure (1 Mol.) ein und nach Beendigung destillirt man direct ab. Zuerst geht Wasser, dann eine verdünnte Lösung von α-Monochloracrylsäure, schliesslich bei 150—200° unter theilweiser Salzsäureabspaltung die Säure selbst über. Die α-Monochloracrylsäure, $CH^2{=}CCl_COOH$, ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, von schwachem, eigenthümlichem Geruch, in Wasser, Weingeist und auch in Aether in jedem Verhältniss löslich, und aus wässeriger Lösung durch Zusatz von conc. Schwefelsäure oder Salzsäure nicht abscheidbar. Sie verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und sehr leicht mit Wasserdämpfen. Sie entspricht in ihrer Constitution der von Philippi und Tollens [4]) aus α-Dibrompropionsäure entstehenden α-Monobromacrylsäure und ist isomer mit der von Werigo und Wer-

---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 159.
2) Berl. Ber. **10**, 264.
3) Berl. Ber. **10**, 1948.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 204.

ner[1]) aus Glycerinsäure, von Pinner[2]) aus Trichlormilchsäureäther und von Wallach und Hunäus (siehe oben) aus Chloralid erhaltenen Säure. Ueber die Constitution der α-Dichlorpropionsäure, woraus sie entstanden kann kein Zweifel sein und H. B. und R. O. sind daher der Meinung, dass obige Formel der α-Monochloracrylsäure sicher bewiesen sei. Die Salze der α-Monochloracrylsäure wurden durch Neutralisation der wässerigen bei der Zersetzung der α-Dichlorpropionsäure durch Ag^2CO^3 erhaltenen Lösung mit den betreffenden Carbonaten dargestellt, indem man die Lösungen im Vacuum verdunsten liess. Dampfte man bei erhöhter Temperatur ein so zersetzte sich die Masse meist unter Bildung von Chlormetall und schmierigen Producten. Kaliumsalz, $C^3H^2ClO^2K+H^2O$, in Wasser sehr leicht lösliche Tafeln oder Prismen, die bei 100° ihr Wasser verlieren und sich dabei ein wenig unter Bräunung zersetzen. Natriumsalz, $C^3H^2ClO^2Na+H^2O$, lange, flache, in Wasser leicht lösliche, verwitternde Nadeln. Calciumsalz, $(C^3H^2ClO^2)^2Ca+7H^2O$ resp. $2H^2O$ und Bariumsalz, $(C^3H^2ClO^2)^2Ba+3H^2O$, schlecht krystallisirend. Silbersalz, $C^3H^2ClO^2Ag$, in Wasser reichlich lösliche Blättchen.

Wird α-Monochloracrylsäure in Alkohol gelöst und dann mit Salzsäuregas behandelt, so entsteht α-Dichlorpropionsäureäther, denn leicht geht die Chloracrylsäure beim Erhitzen mit Salzsäure in α-Dichlorpropionsäure über, wodurch sie sich von der entsprechenden Monobromacrylsäure unterscheidet, welche nicht α- sondern β-Dibrompropionsäure gibt. Wasserstoff in statu nascendi verwandelt die α-Monochloracrylsäure in Propionsäure. Ueber Monochloracrylsäuren machen schliesslich noch O. Wallach und J. Reincke[3]) einige Bemerkungen und erklären die von Werigo und Werner aus Dichlorpropionsäure erhaltene Monochloracrylsäure, Schmp. 64 bis 65° für verschieden von der aus Chloralid und aus Trichlormilchsäure erhaltenen Säuren, während sie die Vermuthung aussprechen die oben von Beckurts und Otto beschriebene Säure möge vielleicht nicht ganz rein und daher flüssig sein. Es sind somit jetzt als rein bekannt

α-Monochloracrylsäure, CHCl=CH_COOH, Schmp. 84—85° aus Chloralid und Trichlormilchsäure und

β-Monochloracrylsäure, CH^2=CCl_COOH, Schmp. 64—65° aus β-Dichlorpropionsäure.

α-Monobromacrylsäure, Schmp. 69 bis 70° ist von Philippi und Tollens[4]) aus α-Dibrompropionsäure dargestellt worden; sodann haben Wagner und Tollens aus β-Dibrompropionsäure die β-Mo-

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 133.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 204, 1875, 157.
3) Berl. Ber. **10,** 2128.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 204.

nobromacrylsäure[1]) erhalten. Nun stellten O. Wallach und J. Reincke[2]) aus Bromalid resp. aus Tribrommilchsäure-trichloralid durch Reduction eine bei 115 bis 116° schmelzende Monobromacrylsäure dar, welche sie als β-Säure bezeichnen, die beiden früher α- und β-Säure genannten Substanzen aber für identisch erklärend, da beide denselben Schmelzpunkt haben und sich nur durch das Aussehen ihrer Kaliumsalze von einander unterscheiden. Es ist demnach α-Monobromacrylsäure, aus α- und β-Dibrompropionsäure, $CH^2=CBr_COOH$, Schmp. 69 bis 70° und β-Monobromacrylsäure, $CHBr=CH_COOH$, Schmp. 115 bis 116° aus Tribrommilchsäurechloralid.

Angelicasäure und **Tiglinsäure** haben R. Fittig und H. Kopp[3]) durch Verseifung des Römisch-Kamillenöls erhalten. Sie zeigen nunmehr dass ferner Isobuttersäure dabei entsteht und unzweifelhaft auch Methacrylsäure. Sie bestätigen ferner, dass Angelicasäure in Tiglinsäure übergehen kann, wie Demarçay[4]) angegeben hatte. Doch glauben sie, dass im Römisch-Kamillenöl schon Tiglinsäure fertig gebildet enthalten ist und nicht erst während der Verarbeitung des Oels aus der isomeren Angelicasäure entsteht, denn sie erhielten beim Fractioniren des unveränderten Oels folgende Destillate, welche die in Klammern beigesetzten Substanz beim Verseifen lieferten: 147 bis 148° (Isobuttersäure); 177 bis 178 (Angelicasäure und Butylalkohol Sdp. 105—110°); 200 bis 201° [Angelicasäure (viel) und Tiglinsäure (wenig)]; 204 bis 205° [Angelicasäure (wenig) und Tiglinsäure (viel)]. Nach Versuchen von Isenbeck[5]) liefern Angelicasäure und Tiglinsäure mit Brom das gleiche **Dibromid**, Schmp. 83 bis 83,5°, und Angelicasäure ausserdem noch ein flüssiges Product. Mit Bromwasserstoff bilden sie gleichfalls dasselbe Product, farblose, durchsichtige, monokline Tafeln einer bei 66 bis 66,5° schmelzenden Verbindung.

Methylcrotonsäure und **Aethylcrotonsäure** siehe pag. 197. bei α-Methyl-β-oxybuttersäure und α-Aethyl-β-oxybuttersäure. August Rücker[6]) hat aus Methylacetessigäther und PCl^5 und nachherige Zersetzung der Producte mit Wasser eine **Monochlormethylcrotonsäure** erhalten, welche bei 69,5° schmilzt und bei 65,5° erstarrt. Barium-, Natrium- und Silbersalz zeigen nichts charakteristisches. Aethyläther siedet bei 173 bis 175°. Natriumamalgam reducirt die Säure nicht. Dagegen erhielt A. R. durch Erhitzen von α-Methyl-β-oxybuttersäure mit HJ die von Frankland und Duppa früher dar-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 134; 1874, 204.
2) Berl. Ber. **10**, 2130.
3) Berl. Ber. **10**, 513; s. auch Jahresber. f. r. Ch. 1876, 166.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 166.
5) Berl. Ber. **10**, 515.
6) Inauguraldissertat., Würzburg 1877; Berl. Ber. **10**, 1954.

gestellte Methylcrotonsäure. W. v. Miller [1]) erhielt bei Wiederholung der Versuche Neubauers [2]) zur Oxydation der Valeriansäure eine bei 69,5° schmelzende Methylcrotonsäure. Er vermuthet, dass der von Frankland und Duppa zu 62,5° angegebene Schmelzpunkt sich auf eine nicht vollkommen reine Säure beziehe. Eug. Demarçay [3]) der die obige Monochlormethylcrotonsäure auf dieselbe Weise dargestellt hat wie A. Rücker gibt den Schmp. 67° und den Sdp. der freien Säure zu 209 bis 210° an. Der Aethyläther siedet bei 178—180°. Die freie Säure krystallisirt in langen Tafeln. Schwefelsäure scheint sie in eine Sulfosäure und Brom unter Bromwasserstoffentwicklung in eine Bromverbindung zu verwandeln, welch letztere beim Erhitzen mit Alkalien auf 140° in CO^2 und Chlorbutylen zerfällt.

Die analog dargestellte Monochloräthylcrotonsäure, aus Aethylacetessigäther und PCl^5 u. s. w. schmilzt bei 74 bis 75° und zersetzt sich beim Versuch sie zu destilliren in CO^2 und C^5H^9Cl (?). Chlorvinyldimethylessigsäure, aus Dimethylacetessigäther u. s. w. bildet schöne, monokline Krystalle; Schmp. 63 bis 64°; scheinen schon durch Wasserdampf zersetzt zu werden. Die Monochlorisopropylcrotonsäure, analog dargestellt krystallisirt bei ca. — 25°, während Monochlorpropylcrotonsäure selbst bei — 28° noch nicht erstarrt. Beide Säuren werden von Brom unter Entwicklung von HBr angegriffen.

Säure $C^6H^{10}O^2$ siehe bei Hexylchloral pag. 187.

Teracrylsäure nennt O. Krafft [4]) eine nach der Formel $C^7H^{12}O^2$ zusammengesetzte, aus der Terpenylsäure [5]) beim Erhitzen für sich, entstehende einbasische Säure. Sie bildet eine farblose, eigenthümlich, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit; Sdp. 216 bis 218° (Th. i. D.); in Wasser nur wenig löslich. Calciumsalz, $(C^7H^{11}O^2)^2Ca + 5H^2O$, in Wasser leicht lösliche, lange, farblose, an trockner Luft verwitternde Nadeln. Silbersalz, $C^7H^{11}O^2Ag$, lässt sich aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt erhalten. Die Teracrylsäure geht unter gewissen Verhältnissen in eine isomere Säure über, z. B. beim längeren Erhitzen ihres Kaliumsalzes mit conc. Kalilauge. Diese isomere Säure riecht schwach nach Cymol und bildet ein in zolllangen Nadeln krystallisirendes Calciumsalz, welches in heissem Wasser schwerer löslich ist als in kaltem. Silbersalz krystallisirt nicht. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Kalihydrat entstand Ameisensäure neben einer andern noch nicht untersuchten Substanz.

Diallylessigsäure siehe bei Diallylacetessigäther.

Carl. Hell und E. Medinger haben früher [6]) eine Säure

1) Berl. Ber. **10**, 2036.
2) Ann. Ch. Ph. **106**, 62.
3) Compt. rend. **84**, 1087.
4) Berl. Ber. **10**, 1659.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 341.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 207.

beschrieben, welche sie aus wallachischem Bergöl abgeschieden hatten. Dieselben haben diese Säure nunmehr sowohl durch Salpetersäure als auch durch Chromsäure oxydirt [1]). Sie konnten als Oxydationsproducte nachweisen: Essigsäure und eine Säure, deren Silbersalz ca. 63—64% Silber enthielt, die also wohl eine Nonylsäure war. C. H. und E. M. halten jetzt folgende Formeln der beschriebenen **Petroleumsäure** für wahrscheinlich:

$$\underset{\mathrm{CO{-}CHOH{-}CH^3}}{\underbrace{\mathrm{C^8H^{17}\ oder\ C^8H^{15}}}} \qquad \text{oder} \qquad \underset{\underset{\diagdown\mathrm{O}\diagup}{\mathrm{CH{-}COH{-}CH^3}}}{\underbrace{\mathrm{C^8H^{17}\ oder\ C^8H^{15}}}}.$$

Bei Gelegenheit dieser Mittheilung erwähnt C. Hell [2]) eine von Gäss durch Oxydation des condensirten Valerals, $C^{10}H^{18}O$ gewonnenen Säuren von der Formel $C^{10}H^{18}O^2$, welche ein schön krystallisirendes Calciumsalz gibt und namentlich als ungesättigte Säure durch ihre Fähigkeit mit Br^2 ein krystallinisches Additionsproduct zu liefern, sich zu erkennen gibt. Schmelzendes Kali oder Chromsäuremischung zersetzt die Säure unter Bildung von Essigsäure und Baldriansäure.

Diallylketon siehe bei Diallylacetessigäther.

Zweiatomige, einbasische Säuren.

Glycolsäure soll sich reichlich bilden beim Erwärmen von Oxalsäurelösung mit Zinkfeile. C. Z. Crommydis [3]) empfiehlt die Glycolsäure so darzustellen.

Thioglycolsäure, $CH^2\Big\langle{SH \atop COOH}$, beschreibt P. Claesson [4]). Er erhielt das Kaliumsalz dieser Säure neben Chlorkalium beim Eintragen krystallisirter Monochloressigsäure (1 Mol.) in eine stark concentrirte Lösung von KSH (2 Mol.). Nach der Trennung des Salzes vom KCl durch Lösen in Alkohol, konnte durch Schwefelsäure die Säure frei gemacht und nachher durch Aether ausgeschüttelt werden. Sie bildet eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit, die wie es scheint unzersetzt verflüchtigt werden kann; sie zersetzt sich aber bei raschem Erhitzen unter Entwicklung eines sehr unangenehmen Geruchs. Ka-

1) Berl. Ber. **10,** 451.
2) Berl. Ber. **10,** 455 Anmerk.
3) Bull. soc. chim. **27,** 3.
4) Ann. Ch. **187,** 113. Was Carius Ann. Ch. Ph. **124,** 43) unter dem Namen Monosulfoglycolsäure beschrieben hat, hält P. Cl. für eine Mischung von Thioglycolsäure und Thiodiglycolsäure.

Kaliumsalz, $CH^2\langle^{SH}_{COOK}$, aus K^2CO^3 und freier Säure krystallisirt mit $1H^2O$ in Nadeln; löslich in Alkohol, woraus in Nadeln wasserfrei krystallisirend. Bariumsalz gummiartig. Aethyläther, $HS_CH^2_COOC^2H^5$, aus Säure, absolutem Alkohol und conc. Schwefelsäure beim Kochen, fängt bei 155° an zu sieden, während die Temperatur auf 250° steigt. Bariumsalz, $CH^2\langle^{COO}_{S}\rangle Ba+3H^2O$, aus obigem Kaliumsalz, $BaCl^2$ und NH^3 oder aus freier Säure und Barytwasser; Nadeln. Quecksilberthioglycolsäure, $Hg=(_S_CH^2_COOH)^2$, aus Kaliumsalz und $HgCl^2$; lange Nadeln oder flache Prismen; gibt Salze. Saures Bariumsalz, $[Hg=(_S_CH^2_COO_)^2]^2BaH^2$, aus Säure und $BaCl^2$, mikroskopische Nädelchen. Aluminiumsalz, $[Hg=(_S_COO_)^2]^3AlH^3$, aus freier Säure und Alaun, dem vorigen ähnlich. Mangansalz, $[Hg=(_S_COO_)^2]^2MnH^2$. Bleisalz $[Hg=(_S_CH^2_COO_)^2]Pb$. Quecksilbersalz, $[Hg=(_S_CH^2_COO_)^2]Hg$. Silbersalz $[Hg=(_S_CH^2_COO_)]Ag^2$ werden alle analog dargestellt und sind einander ähnlich; amorph oder schlecht krystallinisch.

Cuprosumthioglycolsäure, $CuS_CH^2_COOH$, entsteht bei Fällung von thioglycolsaurem Kalium mit Kupfersalzes, wobei anfänglich ein blauschwarzer Niederschlag entsteht, der später weiss wird, was auf einer Reduction der anfänglich gefällten Kupferoxydverbindung zu Kupferoxydsalz beruht. Das Bariumsalz dieser Säure ist ein grauer, amorpher Niederschlag. Wismuththioglycolsäure, $Bi\equiv(_S_CH^2_COOH)^3$, gelber Niederschlag, amorph, aus thioglycolsaurem Kalium und $Bi(NO^3)^3$. Fällt man Lösungen von thioglycolsaurem Kalium mit $CdSO^4$, $AgNO^3$ oder Bleisalzen, so entstehen cadmiumthioglycolsaures Cadmium, undeutlich krystallinisch, silberthioglycolsaures Silber, amorph, weiss und bleithioglycolsaures Blei, prismatische Kryställchen.

Acetyltrichlormilchsäure, $CCl^3_CH\langle^{OC^2H^3O}_{COOH}$, bildet sich leicht beim Kochen von Trichlormilchsäure mit Essigsäure-Anhydrid; krystallisirt aus Benzol in prachtvollen Krystallen; Schmp. 65°. (A. Pinner und Fr. Fuchs [1])).

Tribrommilchsäure krystallisirt nach O. Wallach und J. Reincke [2]) sehr schön und schmilzt bei 141 bis 143°, ist also nicht flüssig, wie Pinner angegeben hat. Der Aethyläther ist fest und krystallisirt in Nadeln. Tribrommilchsäure-tribromäthylidenäther (Bromalid) schmilzt bei 168°; Trichloräthy-

1) Berl. Ber. **10**, 1061. 2) Berl. Ber. **10**, 2129.

lidenäther bei 132 bis 135°, Trichlormilchsäure-tribromäthylidenäther bei 149 bis 150° und Milchsäure-tribromäthylidenäther bei 95 bis 97°. Durch Reduction aus Bromid entsteht β-Monobromacrylsäure, welche bei 115 bis 116° schmilzt.

α-Methyl-β-oxybuttersäure, $CH^3_CHOH_CH\left\langle{CH^3 \atop COOH}\right.$, stellte H. Rohrbeck [1]) durch Reduction des Methylacetessigäthers mittelst Natriumamalgam in wässerig-alkoholischer Lösung dar. Aus dem hierbei entstehenden Natriumsalze abgeschieden, stellte sie eine dicke Flüssigkeit dar, die selbst bei — 20° keine Spur von Krystallisation zeigt. Beim Stehen scheint sie ein lactidartiges Anhydrid zu bilden. Natriumsalz, $C^5H^9O^3Na$, weisses krystallinisches Pulver; Silbersalz, $C^5H^9O^3Ag$, farblose, glänzende Blättchen, in kaltem Wasser fast nicht, in kochendem nur sehr schwer löslich. Andere Salze zeigten kein bemerkenswerthes Verhalten. Bei der Destillation der freien Säure bildet sich α-Methylcrotonsäure, welche bei 62 bis 62,5° schmilzt, im Retortenhalse sich in langen Nadeln ansetzt, reichlich in heissem Wasser löslich ist, schwer in kaltem; scheint schon beim Schmelzen zu sublimiren. Die Analyse der Säure gab zu wenig Kohlenstoff (58,39—59,11 statt 60%). Die Säure ist identisch mit der von Frankland und Duppa [2]) durch Zersetzung des Aethomethoxalsäureäthers zunächst als Aether erhaltenen Methylcrotonsäure und hat die Formel $CH^3_CH{=}C\left\langle{CH^3 \atop COOH}\right.$. H. R. beschreibt noch das Barium-, Natrium-, Silber- und Zinksalz. Aug. Rücker [3]) hat durch Erhitzen der α-Methyl-β-oxybuttersäure mit HJ dieselbe Methylcrotonsäure erhalten.

α-Aethyl-β-oxybuttersäure, $CH^3_CHOH_CH\left\langle{C^2H^5 \atop COOH}\right.$, hat Ernst Waldschmidt [4]) aus Aethylacetessigäther bei Reduction mit Natriumamalgam erhalten; sie sieht der entsprechenden Methylverbindung sehr ähnlich und bildet wie diese ein lactidartiges Anhydrid. Natriumsalz, $C^6H^{11}O^3Na$, weisse, faserig krystallinische Masse. Silbersalz, $C^6H^{11}O^3Ag$, weisser, flockiger Niederschlag, oder schöne Drusen glänzender, farbloser Blättchen. Kupfersalz, $C^6H^{10}O^3Cu$, blaues Pulver. Bei der Destillation der freien Säure entsteht Aethylcrotonsäure, $CH^3_CH{=}C\left\langle{C^2H^5 \atop COOH}\right.$, welche Frankland aus Diäthoxalsäureäther und PCl^3 als Aether erhalten hatte. E. W. beschreibt das Blei, Kupfer und Silbersalz.

---

1) Ann. Ch. **188**, 229; siehe auch Jahresber. f. r. Ch. 1875, 166.
2) Ann. Ch. Ph. **136**, 1.
3) Inauguraldissertation Würzburg; Berl. Ber. **10**, 1954.
4) Ann. Ch. **158**, 240.

Aethyloxybuttersäure, $\frac{CH^3}{CH^3}\rangle C\langle\frac{OC^2H^5}{COOH}$, haben Carl Hell und A. Waldbaur [1]) bei Einwirkung alkoholischen Kalis auf Monobromisobuttersäure erhalten. Sie ist eine farblose Flüssigkeit, Sdp. 180° bei 741 Mm., von eigenthümlichem, durchdringendem, ätherischem Geruch und scharfem, brennendem Geschmack; spec. Gew. 1,0211 bei 0°, 1,0101 bei 16° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur; löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwieriger in kaltem, leichter in heissem Wasser (!); aus der heiss gesättigten Lösung scheidet sie sich beim Erkalten theilweise wieder ölig aus. Ihre Salze sind meist leicht löslich und leicht krystallisirbar; sie werden dargestellt durch Neutralisation der freien Säure durch Carbonate. Silbersalz, $C^6H^{11}O^3Ag$, schöne, weisse Blättchen. Bleisalz, $(C^6H^{11}O^3)^2Pb + H^2O$, weisse, durchscheinende, oft gut ausgebildete, säulenförmige Krystalle. Bariumsalz, $(C^6H^{11}O^3)^2Ba + H^2O$, dicke Prismen. Zinksalz, $(C^6H^{11}O^3)^2Zn$, perlmutterglänzende Blättchen, verliert leicht Säure durch Verdunstung; bei 110° verwandeln sich auch das Barium- und das Bleisalz unter Säureverlust in unlösliche, basische Salze. Kupfersalz, schöne grüne Blättchen und Natriumsalz, körnig krystallinische Massen wurden nicht analysirt.

Diäthyl-β-oxybuttersäure, $CH^3\text{-}CHOH{<}^{(C^2H^5)^2}_{COOH}$, aus Diäthylacetessigäther bei Reduction, flüssig. Natriumsalz, $C^8H^{15}O^3Na + 6H^2O$, krystallinische Masse. Silbersalz, amorphes, weisses Pulver. Kupfersalz grün amorph. Die freie Säure zerfällt bei der Destillation in Aldehyd und Diäthylessigsäure (Heinrich Schnapp [2])).

Anhang.

Kaliumxanthogenat empfiehlt B. Zöller [3]) als Conservirungsmittel für Speisen etc., da es die Fäulniss, Gährung und Verschimmelung organischer Materien vollständig verhindere.

Bei der trockenen Destillation der Kalium- oder Natriumxanthogenate konnten A. Fleischer und W. Hankó [4]) unter den Producten nachweisen: CS^2, $(C^2H^5)^2S$, $(C^2H^5)^2S^2$ und COS, wenn die Salze trocken waren, C^2H^5SH, CS^2, Alkohol, beide Schwefeläthyle, CO^2 und H^2S, wenn die Salze wasserhaltig waren. Die gleichen Producte wie die trockenen Alkalisalze lieferte auch das Bleisalz. A. F. und W. H. sind der Ansicht, dass Couërbe's Xanthingas nichts anderes war als COS.

---

1) Berl. Ber. **10,** 449.
2) Inauguraldissertat., Würzburg 1877; Berl. Ber. **10,** 1953.
3) Berl. Ber. **10,** 52.
4) Berl. Ber. **10,** 1239.

T. L. Phipson[1]) macht einige Mittheilungen über xanthogensaure Salze.

Zweibasische Säuren.

Arthur Downes und Thomas P. B. Blunt[2]) beobachteten, dass sich eine Lösung von **Oxalsäure**, welche längere Zeit (zwei Monate) in einer insolirten Röhre aufbewahrt worden war, vollständig zersetzt hatte. Was daraus geworden, wird nicht angegeben.

Titration der Oxalsäure und der Oxalate (F. Jean und H. Pellet[3])).

Bernsteinsäure-anhydrid, Bildung, siehe pag. 132.

Normale Brenzweinsäure, $CH^2\langle^{CH^2COOH}_{CH^2COOH}$, liefert bei der Electrolyse in alkalischer und neutraler Lösung am positiven Pole CO^2, CO und O, aber weder normales Propylen, noch ein anderes durch Brom absorbirbares Gas. Jedoch ist das Verhältniss der drei Gase nicht immer das gleiche, wie aus folgender auf eine 5 Tage lang dauernden Versuch bezüglichen Tabelle zu ersehen ist.

	1 u. 2 Tag.	3 Tag.	4 Tag.	5 Tag.
CO^2	56,1	81,6	80,8	77,3
O	22,6	12,8	16,5	20,6
CO	21,3	5,6	3,1	2,1

Die Erwartung der am positiven Pol freiwerdende Sauerstoff könne in einer gewissen Phase der Reaction der dort stets befindlichen freien Brenzweinsäure einfach H^2 entziehen und eine der Citraconsäure isomere Substanz bilden bestätigte der Versuch nicht (E. Reboul und E. Bourgoin[4])).

Normale Brenzweinsäure gibt beim Erhitzen mit Brom und Wasser je nach den Verhältnissen der angewandten Substanzmengen und der Temperatur Dibrombernsteinsäure (bei Anw. von wenig H^2O) oder Dibrombrenzweinsäure (Schmp. 101—102°). Nebenbei entsteht bei 54—55° schmelzendes Tetrabromäthan. E. Reboul und E. Bourgoin[5])).

Eine **Synthese der Brenzweinsäure** hat Max Conrad[6]) auf folgende Weise zu Stande gebracht. Eine warme Lösung von Na-

1) Ch. News **35,** 270.
2) Ch. News **36,** 279.
3) Bull. soc. chim. **27,** 204.
4) Compt. rend. **84,** 1395; Bull. soc. chim. **28,** 52.
5) Compt. rend. **84,** 556; Bull. soc. chim. phys. [5] **11,** 557; Bull. soc. chim. **27,** 348.
6) Ann. Ch. **188,** 226.

trium in mit Benzol verdünntem Acetessigäther wurde mit der berechneten Menge von α-Brompropionsäureäthyläther zusammengebracht. Nachdem die Abscheidung von Bromnatrium vollendet war wurde mit Wasser versetzt und die hiebei oben aufsteigende Aetherschicht gesammelt, getrocknet und destillirt. Die Substanz war β-Methylacetsuccinsäureäther,

$$\begin{array}{l} CH\langle^{COCH^3}_{COOC^2H^5} \\ | \\ CH\langle^{CH^3}_{COOC^2H^5} \end{array}$$

Dasselbe siedet bei 257 bis 259°. Beim Verseifen mit Kalilauge spaltete sich aus einem Theile die Acetylgruppe ab und es entstanden essigsaures und brenzweinsaures Kalium, aus einem andern Theile wurde die Gruppe $COOC^2H^5$ eliminirt, resp. durch H ersetzt und es entstand β-acetisobuttersaures Kalium, $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}\langle^{CH^3}_{COOK}$. Als ein Theil des β-Methylacetbernsteinsäureäthers mit Barythydrat gekocht wurde bildete sich keine Brenzweinsäure, sondern nur $BaCl^2$, C^2H^5OH und β-acetisobuttersaures Barium.

Aus **gewöhnlicher Brenzweinsäure** erhielt E. Bourgoin beim Erhitzen mit Brom und H^2O bei Temperatur über 130° Tetrabromäthan, Schmp. — 17° Sdp. ca. 200°; spec. Gew. 2,93 bei 0° [1]); bei niederer Temperatur entsteht Bromcitrabrenzweinsäure-Anhydrid, $C^3H^3BrO^3$; Schmp. 104—105°; spec. Gew. 1,935 bei 23° bezogen auf Wasser von 4° [2]). Aus diesem Anhydrid liess sich ein Silbersalz bereiten, welches sich beim Erhitzen mit Wasser auf 130° zersetzte in Bromsilber, CO^2 und Allylen [3]). Ebenso verhielt sich das Anhydrid der Bromcitraconsäure. Bei der Electrolyse zerfällt die gewöhnliche Brenzweinsäure zum Theil in H, CO und CO^2. Analog zersetzt sich das Kaliumsalz. Propylen entsteht nicht. In beiden Fällen wird dagegen immer nur ein kleiner Theil der Säure zersetzt, indem sich an der positiven Electrode saures Salz bildet. (E. Reboul und E. Bourgoin [4])).

Pimelinsäure haben A. Bauer und J. Schuler [5]) aus Amylenbromid synthetisch dargestellt. Dieses wurde mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium gekocht, während gleichzeitig alkoholische Kalilauge allmählig zulief um das zunächst gebildete

---

1) Compt. rend. **84**, 776; Ann. chim. phys. [5], **12**, 427; Bull. soc. chim. **27**, 395.

2) Compt. rend. **85**, 77; Ann. chim. phys. [5], **12**, 419; Bull. soc. chim. **28**, 98.

3) Bull. soc. chim. **28**, 459.

4) Compt. rend. **84**, 1231; Ann. chim. phys. [5], **11**, 549; Bull. soc. chim. **27**, 545; Pogg. Bbl. **1**, 419.

5) Berl. Ber. **10**, 2031; Wien. Ber. **76**, II. 18.

Amylencyanid, dessen Isolirung vergeblich versucht wurde, sogleich zu zersetzen.

Drei- und mehratomige Säuren.

Glyoxylsäure soll nach H. Brunner und R. Brandenburg[1]) im Traubensaft enthalten sein.

Ueber die Einwirkung der Blausäure auf Glyoxylsäure (die Säure geht in Glycolsäure und CO^2 über) und einige andere Zersetzungen dieser Säure berichtet C. Böttinger[2]).

Durch trockene Destillation der **Glycerinsäure** beim directen Erhitzen mit einer gewöhnlichen Flamme erhielt C. Böttinger[3]) ein Destillat, welches sich beim Fractioniren wesentlich in Essigsäure, Wasser und eine dicke bei ca. 236° übergehende Flüssigkeit zerlegen lässt. Diese letztere ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Aus derselben erhielt C. B. bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine Säure, welche in grossen, farblosen Blättchen, die sich fischschuppenartig aufeinander legen, krystallisirt. Sie ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwieriger löslich; Schmp, 83°. Formel $C^8H^{10}O^6$. Ein Bariumsalz war $C^8H^8O^6Ba+H^2O$.

Aus Monochlorhydrin und Cyankalium stellte Hanriot[4]) nach bekannten Methoden eine **Carbonsäure**, $C^4H^8O^4$, dar. Sie ist flüssig, gelblich, scheint beim Verdampfen ein lactidartiges Anhydrid zu geben. Salze krystallisiren schwer. Es sind beschrieben: Na-, K-, Ba- und Zinksalz. H. gibt ihr die Formel: $CH^2OH_CHOH_CH^2_COOH$.

Zur Erkennung der **Aepfelsäure** neben Bernsteinsäure und Citronensäure empfehlen G. Papasogli und A. Poli[5]) eine sehr verdünnte wässrige Lösung mit SO^4H^2 und $K^2Cr^2O^7$ zu versetzen. Aepfelsäure gebe beim Erhitzen damit den Geruch nach überreifen Aepfeln.

Aus der Untersuchung C. Hempel's[6]) über **Terpenylsäure** $C^8H^{12}O^4$, konnte geschlossen werden, dass dieselbe als ein Homologon der Terbinsäure auch eine derselben analoge Structur besitze und demnach ein lactidartiges Anhydrid[7]) sei. Es liess sich erwarten, dass unter gewissen Bedingungen auch den diaterebinsauren Salzen entsprechende **diaterpenylsaure Salze** entstehen könnten. O. Krafft[8])

1) C. Bl. 1877, 4.
2) Berl. Ber. **10**, 1084; 1243.
3) Berl. Ber. **10**, 266.
4) Bull. soc. chim. **27**, 256.
5) Gaz. ch. it. **7**, 294.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 341.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 166. Anm.
8) Berl. Ber. **10**, 1659.

zeigt nun, dass wenn man Terpenylsäure in wenig Wasser löst, in der Wärme einen Ueberschuss von Barythydrat zusetzt und dann in die kochende Flüssigkeit CO^2 einleitet, die heisse Flüssigkeit filtrirt und eindampft, sich dann ein Bariumsalz der Diaterpenylsäure, $C^8H^{12}O^5Ba$, gewinnen lässt. Dasselbe krystallisirt in Nadeln und löst sich in kaltem Wasser leichter als in heissem. Silbersalz, $C^8H^{12}O^5Ag^2$, aus Ba-salz und $AgNO^3$ ist ein weisser, käsiger Niederschlag. Aethyläther, aus Silbersalz und Jodäthyl, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und riecht in der Wärme eigenthümlich.

Dass **Rechtsweinsäure** beim Erhitzen mit wenig Wasser in Traubensäure und inactive Weinsäure verwandelt werden kann, hat E. Jungfleisch früher beobachtet. Nun findet Er[1]), dass die Umwandlung der Rechtsweinsäure in inactive Weinsäure sehr beschleunigt wird durch die Anwesenheit von Thonerde. Er zeigte ferner, dass durch Mineralsäuren neutralisirte Thonerde diese Wirkung nicht hat. Diese Beobachtung wurde Veranlassung, dem Ursprung der Traubensäure nachzugehen, wobei sich fand, dass in den Mutterlaugen der Traubensäure in den Fabriken, vornehmlich der zu Liesing, reichlich inactive Weinsäure vorhanden ist, während die Flüssigkeit, woraus Weinsäure und Traubensäure auskrystallisirt waren, reichlich Thonerde und Schwefelsäure enthielt, letztere jedoch nicht in ausreichender Menge, um alle Thonerde zu neutralisiren. E. Jungfleisch ist geneigt daraufhin anzunehmen, dass Traubensäure nicht in gewissen Traubensorten gebildet werde, sondern entstehe bei der Verarbeitung des Weinsteins auf Weinsäure, da Lösungen dieser Säure der Wirkung von Wärme in Gegenwart von Thonerde ausgesetzt seien, unter welchen Bedingungen dieselbe ja in inactive Weinsäure und Traubensäure verwandelt werde.

Nachdem E. Demole[2]) gefunden hatte, dass **Nitroweinsäure**, welche sich bei niederer Temperatur in wässriger Lösung zersetzt, nur Tartronsäure, CO^2 und N^2O^3 gegeben hatte, dass aber bei 50° die Salpetersäure auf Tartronsäure unter Bildung von Oxalsäure einwirkt, beschreibt Er folgendes Verfahren zur Darstellung der Tartronsäure. Man erhitzt auf dem Wasserbade in einer Schale 60 CC Alkohol vom spec. Gew. 0,925 (absoluter Alkohol ist nicht anwendbar, weil er auf Nitroweinsäure selbst bei 100° ohne Wirkung ist) und fügt nach und nach 20 Gr. Dinitroweinsäure hinzu. Nach ¼ Stunde hat die sofort beginnende Gasentwicklung wieder aufgehört und es beginnen sich Krystalle auszuscheiden, die man durch Erkaltenlassen der Flüssig-

1) Compt. rend. **85**, 805.
2) Arch. sc. ph. nat. [2] **60**, 397; Berl. Ber. **10**, 1788.

keit sich vermehren lässt. Dieselben sind reine Tatronsäure (Spuren von etwa beigemengter Oxalsäure trennt man durch Behandlung mit Aether). Die Säure schmilzt bei 150—151 °. Dessaigne fand den Schmp. 175 °, dann später 165 °. E. Grimaux[1]) erhielt Tartronsäure bei der Zersetzung von Dibrombrenztraubensäure[2]) durch Baryt. Letztere Säure wird im zwei- bis dreifachen ihres Gewichtes Wasser gelöst und dann allmählig mit Barytwasser vermischt, wobei die Temperatur bei 30—40 ° erhalten wurde. Es bildet sich bald ein weisser Niederschlag von tartronsaurem Barium. Man fährt mit dem Barytzusatz fort, bis die Menge dieses Niederschlags sich nicht weiter vermehrt. Die aus dem Bariumsalz abgeschiedene Tartronsäure erweicht bei 142 ° und ist bei 145 ° unter theilweiser Zersetzung und Entwicklung von Kohlensäure ganz geschmolzen.

Citronensäure haben C. A. Wright und Patterson[3]) als einen Bestandtheil des Saftes unreifer Maulbeeren nachgewiesen. Der Saft enthält 70,60 Gramm gelöster Substanz per Liter, bestehend aus 26,83 Citronensäure, 7,82 Aepfelsäure, 2,74 Glucose, 9,4 Mineralsubstanz und 23,37 Pectinschleim etc.

Mehratomige, ungesättigte Säuren.

Ueber ungesättigte Säuren der Formel $C^nH^{2n-4}O^4$ liegen folgende Abhandlungen vor: A. C. Prehn[4]) über die aus Citraconsäure und Mesaconsäure entstehende Crotonsäure.

Ludwig Paul[5]), über die Methacrylsäure.

Rud. Fittig[6]), über Xeronsäure, ein neues Derivat der Citronensäure.

Rud. Fittig und Al. Landolt[7]), Beiträge zur Kenntniss der Additionsproducte aus Ita-, Citra- und Mesaconsäure.

Ludwig Dorn[8]), über das Verhalten der Fumarsäure und Maleïnsäure gegen rauchende Bromwasserstoffsäure.

Auf alle diese Abhandlungen sei nur verwiesen, da früher bereits über den thatsächlichen Inhalt derselben berichtet worden war. Rud. Fittig[9]) begleitet diese aus seinem Laboratorium hervorgegangenen Arbeiten mit einigen interessanten Betrachtungen über die Consti-

1) Bull. soc. chim. **27**, 440.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 219.
3) Ch. Soc. f. Dec. 1877.
4) Ann. Ch. **188**, 42; Jahresber. f. r. Ch. 1875, 157; 1876, 177.
5) Ann. Ch. **188**, 52; Jahresber. f. r. Ch. 1876, 177.
6) Ann. Ch. **188**, 59; Jahresber. f. r. Ch. 1876, 177.
7) Ann. Ch. **188**, 71; Jahresber. f. r. Ch. 1876, 175 u. ff.
8) Ann. Ch. **188**, 87; Jahresber. f. r. Ch. 1876, 172; 176.
9) Ann. Ch. **188**, 95.

tution der ungesättigten Säuren, von denen er zeigt, dass viele von ihnen freie Kohlenstoffaffinitäten aufweisen. Sodann kommt er zum Schluss, dass Isobrommaleïnsäure zu betrachten sei als Bromfumarsäure (siehe hierüber auch Anschütz weiter unten).

Die Beziehungen zwischen **Fumarsäure und Maleïnsäure**, sowie zwischen Citronensäure und Itaconsäure sind von A. Landolt und R. Fittig[1]) weiter untersucht worden. Zunächst bestätigen Vff. die Richtigkeit der Beobachtungen Kekulé's über die Addition von Brom zu Citracon- und Itaconsäure und machen darauf aufmerksam, dass Fumar- und Maleïnsäure wie Citracon- und Itaconsäure, mit HBr die gleichen, mit Brom dagegen verschiedene Additionsproducte liefern.

Cyankalium und Chlormaleïnsäureäther (dessen Darstellung beschrieben wird) hat Ad. Claus[2]) auf einander einwirken lassen, ohne etwas anderes als Bernsteinsäure zu erhalten.

Monobrommaleïnsäure-Anhydrid (Bildung siehe pag. 132) gibt, wenn sie mit rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte zusammenkommt gewöhnliche Dibrombernsteinsäure neben Isobrommaleïnsäure, bei erhöhter Temperatur aber die beiden Dibrombernsteinsäuren. Isobrommaleïnsäure zerfällt beim Erhitzen in Monobrommaleïnsäure-Anhydrid und Wasser. R. Anschütz[3]), der dies beobachtet hat, hält für wahrscheinlich, dass Isobrommaleïnsäure Bromfumarsäure sei und stellt folgende Formeln auf:

CH_COOH ‖ CH_COOH	CH^2_COOH | =C_COOH
Maleïnsäure.	Fumarsäure.
CHBr_COOH ‖ CHBr·COOH	CH^2COOH | CBr^2_COOH
Dibrombernsteinsäure.	Isodibrombernsteinsäure.

Fittig hatte bekanntlich früher die hier gegebenen Formeln der Maleïn- und Fumarsäure einerseits, der Dibrom- und der Isodibrombernsteinsäure andererseits gerade vertauscht.

Crotaconsäure nennen Ad. Claus und Dunin v. Wasowicz[4]) eine Säure $C^3H^4(COOH)^2$, welche Sie aus Chlorcrotonsäureäther und KCy dargestellt haben. Die intermediär entstehende Cyancrotonsäure wurde ebenfalls erhalten. Die Crotaconsäure schmilzt bei 119° und scheint bei 130° in CO^2 und Crotonsäure zu zerfallen. Mit BrH verbindet sie sich zu einer in langen seideglänzenden Nadeln krystallisirenden Säure, $C^5H^7BrO^4$; Schmp. 141°. Vff. hoffen durch Reduction dieser bromhaltigen Säuren Aethylmalonsäure zu gewinnen.

1) Berl. Ber. **10**, 516.
2) Berl. Ber. **10**, 928.
3) Berl. Ber. **10**, 1885.
4) Berl. Ber. **10**, 822.

Um **Acetylendicarbonsäure**, $\overset{\text{C_COOH}}{\underset{\text{C_COOH}}{|||}}$, darzustellen, zersetzte E. Bandrowski[1]) Dibrombernsteinsäure oder Isodibrombernsteinsäure (je 1 Mol.) mit alkoholischer Kalilauge (4KOH). In beiden Fällen schied sich ein reichlicher, weisser Niederschlag aus, der aus Bromkalium bestand und die Acetylendicarbonsäure als Kaliumsalz enthielt; in der Lösung fand sich nur bei der Zersetzung der Dibrombernsteinsäure etwas Monobrommaleïnsäure (Schmp. 135 °). Der Niederschlag wurde mit verdünnter Schwefelsäure angerührt und dann mit Aether geschüttelt, welcher die Acetylendicarbonsäure aufnahm, um sie beim Verdunsten wieder auszuscheiden. Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, zersetzt sich langsam bei 100 °; bei 182 ° ist diese Zersetzung äusserst heftig. Es entwickeln sich reichlich Gase (CO^2?) und es sublimirt eine sehr kleine Menge eines krystallinischen Körpers, dabei destilliren einige Tropfen einer stark nach Essigsäure riechenden Säure über, in der Retorte bleibt schwammige Kohle. Die Säure krystallisirt aus Aether in radial gestellten oder unregelmässig verwachsenen Krystallen, mit 2 Mol. Wasser. Die Ausbeute an Acetylendicarbonsäure ist aus beiden Brombernsteinsäuren eine nahezu theoretische. Das saure Kaliumsalz, C^4O^4HK, bildet kleine, glänzende, schwer lösliche Krystalle. Natriumsalz, $C^4O^4Na^2 + 3^1/_2H^2O$, fällt aus Wasser durch Alkohol in feinen seideglänzenden Nadeln. Bleisalz, $C^4O^4Pb + H^2O$, atlasglänzende Kryställchen. Silbersalz, durch Fällung erhalten, wird rasch dunkel und detonirt beim Schlag heftig. Zinksalz konnte auch nicht rein erhalten werden, da sich aus der durch Neutralisation der Säure durch $ZnCO^3$ bereiteten Lösung neben prachtvollen grossen Krystallen beim Verdunsten ein weisses Pulver absetzt. Die grossen Krystalle scheinen die Formel $C^4O^4Zn + 1^1/_2H^2O$ zu haben. Die Salze der Acetylendicarbonsäure sind alle leicht zersetzbar, namentlich beim Erwärmen mit Wasser. In dem Umstand, dass beide Dibrombernsteinsäuren gleich reichlich die Acetylendicarbonsäure liefern, sieht E. B. einen Grund für die beiden nachstehenden Formeln derselben:

$$COOH_CHBr_CHBr_COOH$$
$$CCOH_CBr^2_CH^2_COOH.$$

Aconitsäure hat Arno Behr[2]) im Zuckerrohrsaft und Colonialzucker aufgefunden. Den Schmelzpunkt der reinen Säure fand Er bei 187—188 °, bei welcher Temperatur übrigens ein Theil der Säure zersetzt wird.

---

1) Berl. Ber. **10**, 838. 2) Berl. Ber. **10**, 351; Amer. Ch. **7**, 288.

Ketonsäuren.

Bei Gelegenheit der Veröffentlichung einer wesentlich theoretische Speculationen über **Ketonsäuren** enthaltenden Abhandlung theilt V. v. Richter [1]) mit, dass es ihm nicht gelungen sei, die von Klimenko [2]) zuerst beobachtete, später von Böttinger [3]) bestätigte Bildung von α-Dichlorpropionsäureäther, Sdp. 160 °, bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Brenztraubensäure und Zersetzung des Products mit Alkohol, zu constatiren, dass Er aber bei Einwirkung von PCl^5 auf Brenztraubensäure viel CO entstehen sah. C. Böttinger [4]) wiederholt darauf die Behauptung, dass α-Dichlorpropionsäureäther wie oben angegeben entstehe. Aus 20 Gr. Brenztraubensäure habe Er 2 Gr. bei ca. 160 ° siedenden Aethers erhalten. Auf die Auffassung der Bildung von Brenztraubensäure aus Weinsäure seitens Richter's und Böttinger's sei verwiesen, ebenso auf die Beschreibung resultatloser Versuche R.'s behufs Darstellung eines Alkohols CH^2

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2OH. \end{array}$$

C. Böttinger [5]) hat in einer ausführlichen Abhandlung seine Resultate der Untersuchungen über **Brenztraubensäure** zusammengestellt. In einigen weiteren Abhandlungen beschreibt er die Einwirkung von Ammoniak und Amidoderivaten auf Brenztraubensäure [6]), ferner die Einwirkung von Anilin [7]) und die Zersetzung der hierbei entstehenden Anilbrenztraubensäure durch Wasser [8]).

Bei Einwirkung von Ammoniak entsteht Uvitoninsäure $C^8H^9NO^4$. Saures Ammonsalz: $C^8H^8(NH^4)NO^4$. Bariumsalz: $C^8H^7BaNO^4 \cdot 3H^2O$. Silbersalz: $C^8H^7Ag^2NO^4 \cdot H^2O$. — Bei Einwirkung von Anthranilsäure scheint eine Verbindung $HO_CO_C^6H^4_N{=}C\left\langle\begin{matrix}CH^3\\COOH\end{matrix}\right.$ zu entstehen; mit Anilin soll sich $C^6H^5_N{=}C\left\langle\begin{matrix}CH^3\\COOH\end{matrix}\right.$ bilden. — Bezüglich des Weiteren sind die Abhandlungen zu vergleichen.

Eine grössere Reihe von Publicationen über **Acet essigestersyn-**

1) Berl. Ber. **10**, 679.
2) Berl. Ber. **3**, 466.
3) Berl. Ber. **6**, 894.
4) Berl. Ber. **10**, 877.
5) Ann. Ch. **188**, 293.
6) Berl. Ber. **10**, 362.
7) Berl. Ber. **10**, 818.
8) Berl. Ber. **10**, 1517; Ann. Ch. **191**, 321.

thesen sind aus dem Laboratorium von Wislicenus in Würzburg hervorgegangen. Die erste Abhandlung von J. Wislicenus [1]) selbst behandelt die Geschichte des Acetessigesters und vieler seiner Derivate, bespricht zusammenfassend die mannigfachen mit diesem Körper gemachten interessanten Erfahrungen. Insofern dieselbe lediglich rein theoretische Fragen behandelt, müssen wir um so mehr darauf Verzicht leisten, eingehend über diese wichtige Arbeit zu berichten, als sich ein in den Rahmen dieses Jahresberichtes passender kurzer Auszug ohne erhebliche, das Verständniss erschwerende Kürzungen nicht machen lässt. Die zweite und dritte Abhandlung sind von Max Conrad [2]). Ueber dieselben wird weiter unten berichtet werden. Sodann reihen sich an die Arbeiten von Julius Bonné [3]) über Benzoylacetessigester, von Fr. L. Ehrlich [4]) über Benzylacetessigester, in welch letzterer ausführlich berichtet wird über diesen Ester selbst, über Methylphenyläthylketon und dessen Oxydation, über Dibenzylessigsäure, Benzylnatracetessigester, Dibenzylacetessigester und Alphabenzylbetaoxybuttersäure, von Franz Zeidler [5]) über Allylacetessigester und seine Derivate, Allylaceton, Allylessigsäure und α-Allyl-β-oxybuttersäure (über diese Verbindungen ist früher schon berichtet worden), von Max Conrad [6]) über Acetsuccinsäureester und seine Derivate, sowie eine neue Synthese der Brenzweinsäure (Referat s. bei zweibasischen Ketonsäuren), von Hermann Rohrbeck [7]) über α-Methyl-β-oxybuttersäure und α-Methylcrotonsäure (Ref. siehe pag. 197), von E. Waldschmidt [8]) über α-Aethyl-β-oxybuttersäure und Aethylcrotonsäure (Referat siehe pag. 197), von R. Saur [9]) über Aethylmethylacetessigester, Aethylmethylessigsäure und α-Aethylmethyl-β-oxybuttersäure und von Max Conrad [10]) über Metallacetessigester (Ref. siehe unten).

Acetessigsäureisamyläther, $CH^3_CO_CH^2_COOC^5H^{11}$, farblose Flüssigkeit, entwickelt mit Natrium zusammengebracht stürmisch Wasserstoff; Sdp. 223°; spec. Gew. 0,954 bei 10° gegen Wasser von 17,5°. Aethylacetessigsäureisamyläther, $CH^3_CO_CH\langle{}^{C^2H^5}_{COOC^5H^{11}}$, farblos, flüssig; Sdp. 233 bis 236°; spec. Gew. 0,937 bei 26° gegen Wasser von 17,5°. Dibromacetessigätherdibromid, $C^6H^8Br^4O^3$, aus Acetessigäther und Brom in

1) Ann. Ch. **186**, 161.
2) Ann. Ch. **186**, 228; 232.
3) Ann. Ch. **187**, 1; Jahresber. f. r. Ch. 1874, 221.
4) Ann. Ch. **187**, 11; Jahresber. f. r. Ch. 1874, 221; 1875, 167; 333.
5) Ann. Ch. **187**, 30; Jahresber. f. r. Ch. 1875, 167.
6) Ann. Ch. **188**, 217; 226.
7) Ann. Ch. **188**, 229.
8) Ann. Ch. **188**, 240.
9) Ann. Ch. **188**, 257; Jahresber. f. r. Ch. 1876, 166.
10) Ann. Ch. **188**, 269.

Chloroform, schwach gelbliche Flüssigkeit, nicht ohne Zersetzung destillirbar. Spec. Gew. 2,32 ⁰ bei 21 gegen Wasser von 17,5 ⁰. Acetdichloressigäther, $CH^3-CO-CCl^2-COOC^2H^5$ [1]). Acetyldichloressigsäure-isamyläther, $CH^3-CO-CCl^2-COOC^5H^{11}$ und Acetylchloräthylessigsäure-isamyläther, $CH^3-CO-CCl\langle{}^{C^2H^5}_{COOC^5H^{11}}$ entstanden aus dem entsprechenden chlorfreien Isamyläther und Chlor; beide sind farblos, flüssig; scheinen unverändert destillirbar zu sein. (Max Conrad [2]).)

Metallacetessigäther, $\begin{matrix} CH^3-CO-CH-COOC^2H^5 \\ \diagdown \\ M \\ \diagup \\ CH^3-CO-CH-COOC^2H^5 \end{matrix}$ [3]) hat M. Conrad [4]) dargestellt. Kupferacetessigäther, $C^{12}H^{18}O^6Cu$, fiel nieder, als ammoniakalische Kupfersulfatlösung mit Acetessigäther geschüttelt wurde (Geuther erhielt ihn früher aus Bariumacetessigäther und Kupferacetat). Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Benzol, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Jodäthyl, Brombenzol und krystallisirt beim Erkalten aus diesen Lösungsmitteln unverändert wieder aus. Die schönen, glänzenden grüngefärbten Nadeln lassen sich bei vorsichtigem Erhitzen auf 178 ⁰ theilweise sublimiren, bei 182 ⁰ schmelzen dieselben, bei noch höherer Temperatur zersetzen sie sich unter Bildung von metallischem Kupfer. Nickelacetessigäther, $C^{12}H^{18}O^6Ni$, aus Nickelsulfatlösung, NH^4Cl, NH^3 und Acetessigäther, schwammiger grüner Niederschlag. Kobaltacetessigäther, $C^{12}H^{18}O^6Co$, ähnlich dargestellt wie die vorige Verbindung, rosenrother Niederschlag. Diese beiden Verbindungen lassen sich aus heissem Benzol oder Aether in langgestreckten, mikroskopischen Tafeln krystallisirt erhalten; zersetzen sich beim Kochen mit Wasser leicht. Magnesiumacetessigäther, $C^{12}H^{18}O^6Mg$, aus Magnesiumamalgam und Acetessigäther, sowie aus $MgSO^4$, NH^4Cl und NH^3 und Acetessigäther, krystallisirt aus Benzol in glänzenden, weissen Blättchen. Aluminiumacetessigäther, $C^{18}H^{27}O^9Al$. Lässt man eine Lösung von Kaliumaluminat mit Acetessigäther versetzt einige Stunden stehen, so füllt sich dieselbe bald mit schönen, glänzenden Krystallen, die sich sehr leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen und bei 78 ⁰ ohne Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist ein wenig flüchtig. Zink-, Blei-, Silber-salze wurden nicht ganz rein erhalten. Platin-, Gold-, Zinn- oder Chromverbindungen gelang nicht darzustellen.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 165.
2) Ann. Ch. **186**, 228, 232.
3) M bedeutet ein zweiwertiges Metallatom.
4) Ann. Ch. **188**, 268.

Dass Schwefelkohlenstoff auf Natriumacetessigäther reagirt, ist schon früher von Oppenheim und Pfaff beobachtet worden. A. Oppenheim und Th. Norton[1]) haben jetzt gezeigt, dass wenn man reinen Natriumacetessigäther anwendet, die entstandenen Producte nicht krystallinisch erhalten werden können, dass aber bei schwachem Erwärmen des rohen Reactionsproducts von Natrium auf Essigäther mit Schwefelkohlenstoff eine dunkelbraune Reactionsmasse gebildet wird, aus der sich durch wenig kaltes Wasser eine mit hellrother Farbe in Lösung gehende Substanz ausziehen liess, während ein gelblicher Rückstand blieb. Die rothe Lösung, welche auf Zusatz von Säuren Schwefelwasserstoff entwickelte und zum grössten Theil wohl aus den bekannten Zersetzungsproducten des xanthogensauren Natriums und Na^2S bestand, gab keine neue krystallisirte Verbindung. Der gelbliche Rückstand lieferte aber beim mehrmaligen Umkrystallisiren aus heissem Wasser schöne, ziegelfarbige Nadeln mit grünlichem Reflex. Diese Natriumverbindung wurde in ein Calciumsalz überführt, welches schöne, kirschrothe Nadeln bildet. Aus beiden Salzen lässt sich eine Säure abscheiden, als in Wasser kaum lösliche, dunkelorangerothe, perlmutterglänzende Blättchen (dem Azobenzol sehr ähnlich). Die Säure zersetzt sich leicht beim Eindampfen ihrer Lösung unter Bildung von Alkohol oder Essigäther, neben einer kleinen Menge schön grün reflectirender krystallinischer und einer amorphen rothen Substanz. Die Lösung des Natriumsalzes gibt mit $HgCl^2$, $Pb(NO^3)^2$, $ZnSO^4$ orange, mit Eisensalzen braune, mit Silbernitrat dunkelrothe, leicht braun werdende und mit $CuSO^4$ schwarze Fällung. Die Säure hat die Formel $C^{10}H^{14}S^3O^4$, ist einbasisch und hat eine Constitution entsprechend dem Schema

$$CH^3\text{—}CO\text{—}C\begin{cases}CSSH\\CSOC^2H^5\\COOC^2H^5.\end{cases}$$

Ihr Natriumsalz scheint sich zu bilden durch Einwirkung von xanthogensaurem Natrium auf das erste Reactionsproduct des Natriumacetessigäthers und CS^2 nach der Gleichung

$$CH^3\text{—}CO\text{—}CH\begin{cases}CSSNa\\COOC^2H^5\end{cases} + CS\begin{cases}SNa\\OC^2H^5\end{cases} = NaSH + CH^3\text{—}CO\text{—}C\begin{cases}CSSNa\\CSOC^2H^5\\COOC^2H^5\end{cases}$$

A. O. und Th. N. nennen die neue Säure Thiorufinsäure. Eine andere Verbindung erhielten A. O. und Th. N. beim Erhitzen von Acetessigäther mit PbO oder Zinkoxyd und CS^2. Es bildet sich dabei wenig COS, PbS und der Thiocarboessigäther, welcher von dem PbS durch Lösen in Alkohol getrennt werden kann. Der-

1) Berl. Ber. **10**, 701.

selbe krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen, wolligen, kleinen strohgelben Nadeln, welche, bei 152° weich werdend, bei 156 bis 162° völlig schmelzen. A. O. und Th. N. geben diesem Aether die Formel $CH^3\text{-}CO\text{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{=C=S}{-COOC^2H^5}}$.

Aus **Isopropylacetessigäther** hat E. Demarçay früher[1]) durch succesive Einwirkung von Brom und Alkalilauge zwei Säuren erhalten, die er in nahe Beziehung zur Angelicasäure und Oxybaldriansäure brachte. Jetzt gibt Er[2]) für diese Verbindungen neue Formeln, Namen und einige Eigenschaften an. Hexilsäure (acide hexique), $3C^6H^8O^2+H^2O$, aus Monobromisopropylacetessigäther, krystallisirt sehr leicht in mehrere Cm. langen rhombischen Krystallen. Schmp. ca. 123—124°, gibt mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung. PCl^5 erzeugt ein Chlorid, welches nicht nach Art der Säurechloride durch Wasser zersetzt wird. Die Säure gibt mit keiner Base krystallisirende Salze. Mit Brom gibt die Säure selbst, sowie das daraus durch PCl^5 erhaltene Chlorid gut definirte Verbindungen. Hexensäure, $3C^6H^8O^3+H^2O$, nennt E. D. die aus Dibromisopropylacetessigäther entstehende Verbindung. Schmp. 187°. Unter Anwendung von Aethyl- und Methylacetessigester hat E. D. in analoger Weise eine Pentilsäure, $3C^5H^6O^2+H^2O$, Schmp. 150° und eine Tetrilsäure, $3C^4H^4O^2+H^2O$, Schmp. 189—190°, sowie eine Pentensäure, $3C^5H^6O^3+H^2O$, Schmp. 196—198° und Tetrensäure, $3C^4H^4O^3+H^2O$, Schmp. 202 bis 201° gebildet.

Diallylacetessigäther, $CH^3\text{-}CO\text{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{=(C^3H^5)^2}{-COOC^2H^5}}$ hat Carl Wolff[3]) aus Allylacetessigäther durch succesive Einwirkung von Natrium und Allyljodid oder -bromid gewonnen. Derselbe ist ein farbloses Liquidum; Sdp. 239—241°; spec. Gew. 0,948 bei 25° gegen Wasser von 17,5°; zersetzt sich mit Kalilauge einerseits in Diallylaceton, $CH^3\text{-}CO\text{-}CH(C^3H^5)^2$, eine unangenehm riechende, farblose, zwischen 174 und 175° siedende, leichte ölförmige Flüssigkeit, Alkohol und K^2CO^3, andrerseits in diallylessigsaures Kalium, Alkohol und Kaliumacetat. Die Diallylessigsäure, $(C^3H^5)^2=CH\text{-}COOH$, ist flüssig, siedet bei 221 bis 222°; spec. Gew. 0,9495 bei 25°. Kaliumsalz höchst zerfliesslich; Bariumsalz leicht löslich und amorph; Calciumsalz, $(C^8H^{11}O^2)^2Ca+2H^2O$, Blättchen in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem; Silbersalz, $C^8H^{11}O^2Ag$, glänzende, ziemlich lichtbeständige Schüppchen. Die Einwirkung von Oxydationsmitteln sollte zur Tricarballylsäure führen. $KMnO^4$ hat bis jetzt nur CO^2 und Oxalsäure ergeben.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 183.
2) Compt. rend. **84,** 1032. Bull. soc. chim. **27,** 483.
3) Berl. Ber. **10,** 1956.

E. Reboul[1]) macht Mittheilungen über Bildung und Darstellung von **Allyl- und Diallylacetessigäther,** sowie über Diallylessigsäure, welche aus dem letzteren beim Erhitzen mit Baryt entsteht. Sie ist flüssig, riecht unangenehm, unlöslich oder wenig löslich in Wasser; spec. Gew. 0,9578 bei 13°; Sdp. 224—226° (corr.). Silbersalz, seideglänzende Nadeln. Aethyläther, flüssig, riecht nach Baldrianäther; Sdp. ca. 195°. Der Aether bildet sich leicht aus Alkohol, Säure und Schwefelsäure. Statt letzterer kann man nicht Salzsäure anwenden, weil sich dieselbe mit der Säure verbindet.

Azophenylacetessigsäure nennt Victor Meyer[2]) eine Substanz, welche Er aus Acetessigester in verdünnter Kalilauge gelöst und Diazobenzolnitrat nach Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure erhielt. Sie krystallisirt aus Alkohol in schön goldgelben, atlasglänzenden, verfilzten Blättchen, die sich unter dem Mikroscop als durchsichtige Tafeln erweisen; schwache Säure; Salze hellgelb, theilweise schön krystallisirt; in conc. H^2SO^4 mit tiefgelber Farbe löslich. V. M. gibt der Substanz die Formel $C^6H^5{-}N^2{-}CH\genfrac{}{}{0pt}{}{-COOH}{-COCH^3}$. Im Anschluss an diese Untersuchung hat V. M. auch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Acetessigäther untersucht. Wird dieser in verdünnter Kalilauge gelöst, mit KNO^2 vermischt und wird dann angesäuert, so lässt sich durch Aether ein gelber ölförmiger Körper extrahiren, der nach vorläufiger Analyse die Formel $C^6H^9NO^4$ hat. Die Verbindung lässt sich nicht destilliren; in Alkalien mit intensiv gelber Farbe löslich, die beim Ansäuren verschwindet, mit Wasser nicht mischbar; schwerer als Wasser. V. M. ist geneigt ihr die Formel $CH^3{-}CO{-}CHNO{-}COOC^2H^3$ oder $CH^3{-}CO{-}C(NOH){-}COOC^2H^5$ zu geben.

Als Beitrag zur Beantwortung der Frage, ob **Levulinsäure** mit der von Nöldeke und Conrad erhaltenen Acetylpropionsäure identisch sei, wie letzterer meint, haben A. v. Grote und B. Tollens[3]) einige neue Versuche angestellt. Sie beschreiben nun von Neuem Darstellung und Entstehungsweise der Levulinsäure aus Kandis, Levulose und Traubenzucker, finden, dass die Säure sich zwar auch aus reinem Traubenzucker bilde, jedoch stets nur in viel geringerer Menge als aus Levulose und geben nun für die Levulinsäure an: Schmp. 32,5—33°; Calciumsalz enthält $2H^2O$ und ist $(C^5H^7O^3)^2Ca + 2H^2O$; Aethyläther siedet bei 200—201° unter 756 Mm. Druck.

1) Compt. rend. **84,** 1233.
2) Berl. Ber. **10,** 2075.
3) Berl. Ber. **10,** 1440; siehe auch Jahresber. f. r. Ch. 1874, 216; 1875, 164; 1876, 170.

Silbersalz bildet messbare Krystalle, doch lassen sich auch an den Krystallen der Säure einige Winkel aproximativ messen; dieselben sind Rhomben von 41,5° und 142,5°. Vff. halten es noch nicht für bewiesen, dass Levulinsäure mit Acetylpropionsäure identisch sei.

Propionylpropionsäureäther. Während die Einwirkung von Natrium auf die höheren Homologen des Essigäthers keine glatten Resultate gab, lässt sich aus Propionsäureäthyläther leicht die oben genannte Verbindung gewinnen. Derselbe wird in einem Oelbade auf allmählig steigende Temperatur erwärmt, während Natrium in kleinen Stücken zugegeben wird. Es löst sich ³/₄ der berechneten Menge Natrium auf; alsdann wird die der gelösten Natriummenge äquivalente Menge von Essigsäure mit dem 3—4fachen Volum Wasser verdünnt zugegeben, die sich abscheidende Aetherschichte abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt, wobei die Hauptmenge bei 180—205° übergeht, während bei 79—80° siedend ein Gemenge von Alkohol und Essigäther destillirt. Der Propionylpropionsäureäther, $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5$, siedet zwischen 198 und 202°, riecht noch angenehmer als Acetessigäther; Dampfdichte 80,19 und 80,64 der bei 198—200° siedenden Theile und 80,92 und 81,18 der bei 200 bis 202° siedenden Antheile. Der Siedepunkt des reinen Aethers scheint also bei 199° zu liegen. Spec. Gew. 0,9948 bei 0° und 0,9827 bei 15°. Natrium wirkt lebhaft auf den Aether ein; die Producte sind noch nicht untersucht. Mit Eisenchlorid gibt er keine Färbung, auch verbindet er sich nicht mit Quecksilberoxyd. Versuche aus Acetal, Methylal oder Methylacetal und Natrium neue Verbindungen zu bilden, gaben ein negatives Resultat, denn Natrium wirkt auf diese Aether gar nicht ein. (R. Hellon und A. Oppenheim [1]).)

Wird **Acetsuccinsäureäther** [2]) mit alkoholischem Kali verseift, so entsteht bernsteinsaures Kalium, Kaliumacetat und Alkohol. Anders verläuft die Reaction, wenn man statt Kali's Barythydrat anwendet. Wird der Aether mit Barytwasser am Rückflusskühler so lange gekocht, bis keine Oeltropfen mehr zu bemerken sind, so bildet sich $BaCO^3$, wenig bernsteinsaures Barium, während das Bariumsalz der β-Acetopropionsäure in Lösung bleibt. Aus diesem Salz durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und durch Ausschütteln mit Aether der wässrigen Lösung entzogen, dann destillirt stellt die β-Acetopropionsäure, eine in grossen Tafeln krystallisirende, bei 31° schmelzende, sehr hygroskopische Substanz dar; Sdp. 239°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Max Conrad [3]),

1) Berl. Ber. **10**, 699; 861.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 234.
3) Ann. Ch. **188**, 217.

der diese Angaben macht, ist geneigt, sie für identisch mit der Levulinsäure zu erklären (siehe oben). Er gibt ihr die Formel CH^3 $-CO-CH^2-COOH$. Der Aethyläther dieser Säure, aus freier Säure und Alkohol bei Anwesenheit von conc. Schwefelsäure, ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser; Sdp. 203—205 °.

Succinylobernsteinsäurediäthyläther, $\begin{array}{l} CH^2-CO-CH-COOC^2H^5 \\ | \qquad\qquad | \\ CH^2-CO-CH-COOC^2H^5 \end{array}$ [1]

erleidet nach F. Herrmann[2]) durch Alkalilauge eine Zersetzung, welche bei Abschluss und bei Ausschluss der Luft verschiedene Producte liefert. Aus der bei Luftabschluss und bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Lösung des Esters in Kalilauge, welche man einige Zeit sich selbst überlassen hatte, fällt man zunächst durch Einleiten von CO^2 unveränderten Succinylobernsteinsäurediäthyläther heraus, nachher durch Essigsäure in krystallinischem Zustande den Monoäthyläther, dann durch verdünnte Schwefelsäure als mikrokrystallinischen Niederschlag die Succinylobernsteinsäure (?) selbst. Beim Abdampfen der dann restirenden sauren Flüssigkeit restirt dann ein Rückstand, aus welchem Alkohol eine zähe pechartige Masse auszieht, die bei trockener Destillation Hydrochinon liefert, aus welcher jedoch vergeblich durch directe Oxydation Chinon oder Hydrochinon zu gewinnen versucht wurde, die aber leicht mit Brom Bromderivate des Chinons liefert. Wird die durch längere Einwirkung von überschüssigem Kalihydrat auf Succinylobernsteinsäureäther bei Luftabschluss erhaltene Lösung nach dem Ansäuren direct mit Brom versetzt, so scheiden sich nach längerem Stehen goldglänzende Blättchen in grosser Menge aus. Dieselben sind Tribromchinon mit Bromanil. Anders verläuft die Zersetzung des Succinylobernsteinsäureäthers durch Kali bei Luftzutritt. Hier wird die Lösung rasch braun und schliesslich ganz dunkel. Unterbricht man die Reaction aber vor dem Braunwerden durch Ansäuern, so lässt sich neben den oben genannten Zersetzungsproducten noch eine Hydrochinondicarbonsäure gewinnen. Durch die mit Alkalihydrat in mässigem Ueberschuss versetzte Lösung des Esters wird ein lebhafter Luftstrom geleitet; nach 3—4 Stunden ist die Lösung braun; jetzt fällt man durch Essigsäure unveränderten Aether und Monoäthyläther, dann scheidet verd. Schwefelsäure je nach der Dauer der Einwirkung des Alkalihydrats verschieden tief oder hellgelb gefärbte krystallinische Körper ab. Dieser Niederschlag enthält neben der freien Succinylobernsteinsäure die aus Wasser umkrystallisirbare Hydrochinondicarbonsäure.

---

1) Jahresbr. f. r. Ch. 1875, 171; 1876, 184. 2) Berl. Ber. **10,** 107.

Succinylobernsteinsäureäthyläther,

$$\begin{array}{l} CH^2\text{–}CO\text{–}CH\text{–}COOC^2H^5, \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH^2\text{–}CO\text{–}CH\text{–}COOH \end{array}$$

ist weiss, krystallinisch, reagirt schwach sauer, in kaltem Alkohol und Aether schwierig, in kaltem Wasser sehr schwer löslich; neutrale Lösung werden durch Eisenchlorid tief und rein violett gefärbt; Schmp. 98°; wird von siedendem Wasser in

Succinylopropionsäureäther, $\begin{array}{l} CH^2\text{–}CO\text{–}CH\text{–}COOC^2H^5 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH^2\text{–}CO\text{–}CH^2 \end{array}$, verwandelt, eine ölige Flüssigkeit von intensiv bitterem Geschmack und nur schwachem Geruch; in Alkohol oder Aether leicht, in kaltem Wasser schwer löslich.

Hydrochinondicarbonsäure, $\begin{array}{l} CH{=}COH\text{–}C\text{–}COOH \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ CH{=}COH\text{–}C\text{–}COOH \end{array}$ (?), bildet aus heissem Wasser krystallisirt, hellgelbe, blondem Haare ähnliche lange, verworren gruppirte Nadeln; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser. Lösungen sind hellgelb und zeigen Fluorescenz. Schmilzt nicht und sublimirt nur unter starker Verkohlung. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid tief und reinblau gefärbt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie Hydrochinon.

Anhang.

Die Chloride der Sulfonsäuren in der aromatischen Reihe lassen sich wie Schiller und Otto[1]) fanden durch Einwirkung von Zink in Gegenwart von Alkohol leicht in die Zinksalze der entsprechenden Sulfinsäuren überführen. C. Pauly[2]) zeigte nun, dass Aethylsulfochlorid, $C^2H^5SO^2Cl$ und Isobutylsulfochlorid, $C^4H^9SO^2Cl$ ebenso leicht nach dem gleichen Verfahren in Aethylsulfinsäure, resp. **Isobutylsulfinsäure** übergeführt werden werden. Das Zinksalz der Aethylsulfinsäure wurde identisch befunden mit dem aus Zinkäthyl und SO^2 von Wischin[3]) dargestellten äthylsulfinsaurem Zink.

Isobutylsulfochlorür, $C^4H^9SO^2Cl$, aus isobutylsulfosaurem Kalium und PCl^5 ist ein farbloses, ziemlich dünnflüssiges Liquidum, schwerer als Wasser, in der Kälte davon nicht zersetzt werdend; bei Anwendung kleiner Mengen zwischen 189 und 191° (uncorr.) unzersetzt destillirbar. Daraus wurde das isobutylsulfinsaure Zink, $(C^4H^9SO^2)^2Zn$, gebildet. Dasselbe stellt weisse, perlmutterglänzende Blättchen dar; scheint mit Wasser zu krystallisiren;

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 244.
2) Berl. Ber. **10**, 941.
3) Ann. Ch. Ph. **139**, 364.

dieses liess sich aber nicht bestimmen. Natriumsalz und Bariumsalz der Isobutylsulfinsäure sind krystallinisch; freie Säure wie es scheint nicht.

Sulfodicarbonsäuren. Ueber einige Angaben einer Arbeit von H. Welde [1]) ist schon berichtet worden [2])). Neu hinzugekommen sind folgende Data:

Disulfäthylendicarbonsäureäthyläther.

$\begin{matrix} CH^2\text{_}S\text{_}COOC^2H^5 \\ | \\ CH^2\text{_}S\text{_}COOC^2H^5 \end{matrix}$, entsteht bei Einwirkung von $C^2H^4Br^2$ auf das Salz von Bender $CO\langle{}^{OC^2H^5}_{SK}$. Er bildet ein dickes, hellgelbes Oel, von unangenehmem Geruch; in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether, nicht unzersetzt destillirbar. Kalilauge und Ammoniak zersetzen es nach den Gleichungen:

$$C^2H^4\langle{}^{S\text{_}COOC^2H^5}_{S\text{_}COOC^2H^5} + 2KOH = 2CO\langle{}^{OC^2H^5}_{OK} + C^2H^4(SH)^2;$$

$$C^2H^4\langle{}^{S\text{_}COOC^2H^5}_{S\text{_}COOC^2H^5} + 2NH^3 = 2CO\langle{}^{OC^2H^5}_{NH^2} + C^2H^4(SH)^2.$$

Disulfäthylentetrasulfodicarbonsäureäthyläther,

$\begin{matrix} CH^2\text{_}S\text{_}CSSC^2H^5 \\ | \\ CH^2\text{_}S\text{_}CSSC^2H^5 \end{matrix}$, wurde aus äthyltrisulfocarbonsaurem Kalium und Aethylenbromid darzustellen versucht. Es wurde auch ein hellgelbes Oel von annähernd der richtigen Zusammensetzung erhalten, jedoch wegen der Schwierigkeit der Reindarstellung und seines ekelerregenden Geruchs nicht weiter untersucht.

Furfurgruppe.

Um die **Constitution des Furfurols** und seiner Verwandten aufzuklären unternahm A. Baeyer [3]) eine Reihe von Versuchen, deren Resultate in Folgendem zusammengestellt sind. **Furfuracrylsäure,** $C^4H^3O\text{_}CH{=}CH\text{_}COOH$. 1 Theil Furfurol wurde mit 2 Theilen Natriumacetat und 4 Theilen Acetanhydrid 3 St. lang zum Sieden erhitzt; nach dem Erkalten erstarrt die dunkelgewordene Masse zu einer Krystallmasse, die sich in Soda fast völlig löste; aus der Lösung schied Salzsäure die obige Säure krystallinisch aus. Aus heis-

1) J. pr. Ch. **15,** 43.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 185.
3) Berl. Ber. **10,** 553; 695; 1358.

sem Wasser krystallisirt die Furfuracrylsäure in dünnen, mehrere Cm. langen, farblosen, spröden Nadeln; riecht zimmtartig; Schmp. 136°; ist leicht ohne Zersetzung auch schon mit Wasserdämpfen flüchtig; in ca. 500 Thl. kaltem Wasser, in heissem leichter löslich. Sie wird durch conc. Salzsäure mit grüner, ziemlich beständiger Farbe gelöst. Conc. Schwefelsäure gibt damit ein grünes Condensationsproduct. Mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung behandelt gibt sie **Furfurpropionsäure**, $C^4H^3O_CH^2_CH^2_COOH$; diese Säure ist in Wasser viel leichter löslich. Durch Aether daraus extrahirt bleibt sie beim Verdunsten desselben als farblose, krystallinische Masse zurück; Schmp. ca. 50 bis 51°; riecht ähnlich doch stärker als die vorige Säure. Wird sie successive mit Brom und feuchtem Silberoxyd behandelt so liefert sie nach der Gleichung:

$$C^7H^8O^3 + Br^2 + H^2O + 3Ag^2O = C^7H^6O^5Ag^2 + 2AgBr + 2H^2O + Ag^2,$$

das Silbersalz der **Furonsäure,** $C^7H^8O^5$. Aus 1,4 Gr. Furfurpropionsäure konnte 1 Gr. Furonsäure gewonnen werden. Beim Erkalten ihrer heiss gesättigten, wässerigen Lösung scheidet sich die Furonsäure in farblosen, feinen Nadeln aus, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. In Aether schwer löslich, löst sie sich in conc. Salzsäure auch beim Erwärmen farblos, in conc. Schwefelsäure mit röthlich gelber Farbe, die beim Erhitzen in Braun übergeht. Schmp. 180°. Silbersalz, weisser Niederschlag. **Hydrofuronsäure,** $C^7H^{10}O^5$, bildet sich bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Furonsäure in Wasser. Sie ist eine krystallinische in Wasser leicht lösliche Masse. Silbersalz ist ein weisser, rasch grau werdender Niederschlag. Wird Furonsäure mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf 200 bis 205° erhitzt, so geht sie in normale **Pimelinsäure,** $C^7H^{12}O^4$ (Schmp. 100° nicht 103° wie früher [1]) angegeben worden war), während bei 160° und kurzem Erhitzen eine bei 112° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Säure von der Formel $C^7H^{10}O^5$ entsteht, welche von Natriumamalgam und Wasser auch in Pimelinsäure übergeführt zu werden scheint. Wird Furonsäure mit Barytwasser gekocht, so zersetzt sie sich; es scheinen Essig- oder Propionsäure zu entstehen; doch wurde die Reaction nicht weiter verfolgt. Ein Versuch der Einwirkung von Brom und Ag^2O auf Brenzschleimsäure zeigte, dass in der That diese Säure Fumarsäure liefert, dass aber die Reaction nicht so glatt verläuft, wie die folgende Gleichung besagt:

$$C^5H^4O^3 + 2Br^2 + 4Ag^2O = CO^2 + 4AgBr + 2Ag + C^4H^2Ag^2O^4 + H^2O.$$

Auf diese Beobachtungen hin stellt nun A. B. Betrachtungen über die Constitution des Furfurols und der genannten Körper an, welche ihn zu folgenden Formeln führen:

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 225.

```
HC=CH          HC=CH           HC=CH
| |            | |             | |
HC_CH          HC_CCOH         HC_C_CO²H
 \ /            \ /             \ /
  O              O               O
```

Furfuran [1] Furfurol Brenzschleimsäure

```
HC=CH                       HC=CH
| |                         | |
HC_C_CH=CH_COOH             HC_C_CH²_CH²_COOH
 \ /                         \ /
  O                           O
```

Furfuracrylsäure Furfurpropionsäure.

$(COH)_CH{=}CH_CO_CH^2_CH^2_COOH$, Aldehyd der Furonsäure;
$(COOH)_CH{=}CH_CO_CH^2_CH^2_COOH$, Furonsäure.
$(COOH)_CH^2_CH^2_CH^2_CH^2_CH^2_COOH$, Pimelinsäure.

Aus Furfurol und normal Buttersäure-Anhydrid bei Gegenwart von Natriumbutyrat haben A. Baeyer und P. Tönnies [2] die **Furfurangelicasäure**, $C^4H^3O_CH{=}CH_CH^2_CH^2_COOH$, erhalten. Sie krystallisirt aus heissem Wasser, in farblosen, seideglänzenden Nadeln; Schmp. 87—88°. Natriumamalgam reducirt sie zu der ölförmigen **Furfurvaleriansäure**, $C^4H^3O_CH^2_CH^2_CH^2_CH^2_COOH$, welche mit Silberoxyd behandelt eine krystallisirte Säure liefert. Isobuttersäure-Anhydrid gab unter CO^2-entwicklung mit Furfurol eine Verbindung die als **Furfurbutylen**, $C^4H^3O_C^4H^7$, bezeichnes wurde und ein farbloses bei 153° siedendes Oel, von eigenthümlichem, an Carabus sycophanta erinnernden Geruch bildet.

Verhalten des Harnstoffs zu Furfurol. H. Schiff [3]. Furfurol verhält sich gegen Harnstoff indifferent, wirkt dagegen auf Harnstoffnitrat: es entsteht eine tief violette Lösung, welche sich allmählig unter Abscheidung eines schwarzen Körpers entfärbt. — Wässrige Lösungen reinen Furfurols werden durch verdünnte Mineralsäuren nicht gefärbt. Versetzt man dagegen eine Lösung von Harnstoff in etwa 3 Th. conc. Furfurollösung mit wenigen Tropfen Salzsäure, so erwärmt sich die Flüssigkeit, färbt sich prachtvoll purpurviolett und erstarrt zur braunschwarzen Masse. — Allautoin gibt dieselbe Reaction. — Ueber das Nähere vgl. die Abhandlung.

Acetylpyrrol, $C^4H^4{=}N_C^2H^3O$, durch Erhitzen von Pyrrol mit Acetanhydrid dargestellt. Dasselbe besitzt ein bedeutendes Krystallisationsvermögen und scheidet sich aus ätherischer Lösung in oft centimeterlangen Nadeln aus. Es schmilzt bei 90° und ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verdünnte Kalilauge zersetzt es in Essigsäure und Pyrrol. Natrium ist ohne Einwirkung, ebenso Kalium,

---

1) Tetraphenol Limpricht's.
2) Berl. Ber. **10**, 1364.
3) Berl. Ber. **10**, 773. Gaz. ch. it. **7**, 348.

ebenso C^2H^5J. Salpetrige Säure verwandelt es in harzige Producte. Mit Brom verbindet es sich zu Dibromacetylpyrrol (Rob. Schiff[1])). Eingehender hat Chichester A. Bell[2]) das Pyrrol untersucht. Zunächst zeigte Er, dass bei der Destillation von schleimsaurem Aethylamin, wobei Er schon früher Pyrrol entstehen gesehen hatte[3]), neben diesem noch zwei andere Producte entstehen, die Er als Diäthylcarbopyrrolamid und als Triäthyldicarbopyrrolamid bezeichnet. Ferner fand Er, dass auch aus schleimsaurem Methylamin (ein wasserfreies Salz, leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol) und schleimsaurem Amylamin (in Wasser leicht lösliche Prismen) ähnliche Producte entstehen, während die schleimsauren Salze von secundären Basen keine definirbaren Pyrrolderivate lieferten. Darin sieht Ch. A. B. mit Recht einen Grund, das Pyrrol als Imid aufzufassen und ihm die Formel $(C^4H^4)NH$ zu geben, die sich in Folge der Untersuchungen Baeyer's (siehe oben) wohl in HC=CH auflösen lässt. Wir lassen nunmehr eine Beschrei-

```
HC=CH
 |  |
HC_CH
  \/
  NH
```

bung der einzelnen von Ch. A. B. erhaltenen Producte folgen.

Aethylpyrrol, $C^4H^4{=}N{-}C^2H^5$, ist eine farblose Flüssigkeit; Sdp. 131°; spec. Gew. 0,9042 bei 10°; nach Pyrrol riechend; in Wasser oder verdünnten Säuren sehr wenig löslich, leicht löslich dagegen in conc. Salz-, Salpeter-, oder Essigsäure; gibt mit conc. Schwefelsäure eine dunkelfarbige Lösung, die mit $K^2C^2O^7$ in Schwarz übergeht; der Dampf färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv roth. Mit alkoholischem $HgCl^2$ gibt es einen weissen Niederschlag; mit Platinchlorid wohl eine dunkle Färbung, aber selbst bei längerem Stehen keine Fällung. Conc. HNO^3 scheint ein Nitroproduct zu bilden. Kalium wirkt nicht ein; Benzoylchlorid erst beim Erwärmen unter Bildung harziger Producte. Mit Bromwasser geschüttelt, liefert es einen bei 90° schmelzenden, aus Alkohol, worin schwer löslich, in Nadeln krystallisirenden Körper, $C^4H^4Br^4N(C^2H^5)$.

Diäthylcarbopyrrolamid, $C^5H^4(C^2H^5)^2N^2O$, siedet bei 269 bis 270° und krystallisirt aus Wasser in prächtigen Prismen, die bei 43—44° schmelzen. Starke Säuren lösen das Amid, Wasser scheidet es aus diesen Lösungen jedoch wieder unverändert ab. Mit Bromwasser geschüttelt gibt es zwei Producte. Eins derselben ist in Wasser wenig löslich und besitzt saure Eigenschaften, das andere ist unlöslich, schmilzt bei 101 bis 102° und scheint ein Additionsproduct

1) Berl. Ber. **10**, 1500.
2) Berl. Ber. **10**, 1861.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 191.

mit 2 Br. zu sein. Mit alkohol. KOH bei 120 bis 130° gibt es das Kaliumsalz einer einbasischen Säure, der Aethylcarbopyrrolsäure, $C^4H^3N(C^2H^5)COOH$. Aus ihrem Kaliumsalz in Freiheit gesetzt krystallisirt diese Säure aus heissem (nicht kochendem Wasser) in feinen, seideartigen Nadeln; Schmp. 98°; mit Wasserdämpfen leicht flüchtig; zerfällt leicht beim Kochen und trockenen Erhitzen in CO^2 und $C^4H^4N(C^2H^5)$. Ihre Alkali- und alkalischen Erdsalze sind leicht löslich. Silbersalz, glänzende Nadeln; verpufft schwach beim Erhitzen.

Triäthyldicarbopyrrolamid, $C^{12}H^{19}N^3O^2$, bleibt beim Behandeln des Destillationsrückstandes vom schleimsauren Aethylamin mit Alkohol ungelöst zurück und wird in Säuren gelöst und durch Wasser wieder gefällt. Schmp. 220—230°; sublimirt unverändert. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Natronkalk theilweise und gibt Aethylamin und Aethylpyrrol. Mit alkohol. Kali scheint es es neben Aethylamin eine zweibasische Säure zu liefern. Diese Säure hat die Formel $C^4H^2N(C^2H^5)(COOH)^2$. Ch. A. B. nennt sie Aethyldicarbopyrrolsäure. Je trockener und reiner das zur Destillation verwandte schleimsaure Aethylamin ist und je langsamer man destillirt, um so reichlicher ist die Ausbeute an diesem Amid.

Ch. A. B. gibt folgende Gleichungen:

1) $C^4H^8O^4{=}(COON(C^2H^5)H^3)^2 + 4H^2O = C^4H^4N(C^2H^5) + 2CO^2 + NH^2C^2H^5.$

2) $C^4H^8O^4{=}(COON(C^2H^5)H^3)^2 = C^5H^4(C^2H^5)^2N^2O + CO^2 + 5H^2O.$

3) $C^4H^8O^4{=}(COON(C^2H^5)H^3)^2 + N(C^2H^5)H^2 = C^{12}H^{19}N^3O^2 + 6H^2O.$

und folgende Zusammenstellung:

	Sdp.
Pyrrol C^4H^4NH	133°
Methylpyrrol $C^4H^4NCH^3$	112—113°
Aethylpyrrol $C^4H^4NC^2H^5$	131°
Amylpyrrol $C^4H^4NC^5H^{11}$	180—184°

	Schmp.
Carbopyrrolamid, $C^5H^6N^2O$,	173°
Dimethylcarbopyrrolamid, $C^5H^4(CH^3)^2N^2O$,	89—90°
Diäthylcarbopyrrolamid, $C^5H^4(C^2H^5)^2N^2O$	43—44°
Diamylcarbopyrrolamid, $C^5H^4(C^5H^{11})^2N^2O$,	77°
Triäthyldicarbopyrrolamid	229—230°
Carbopyrolsäure (sublimirt bei	190°)
Methylcarbopyrrolsäure (aus Dimethylcarbopyrrolamid)	135°
Aethylcarbopyrrolsäure (aus Diäthylcarbopyrrolamid)	78°
Aethyldicarbopyrrolsäure zersetzt sich bei	250°.

Schliesslich meint Ch. A. B. dass die älteren Angaben Lubavin's über Aethylpyrrol [1]) irrthümlich seien. Er bringt dann noch folgende Zusammenstellung:

Dehydroschleimsäure, $C^4H^2O(COOH)^2$
Brenzschleimsäure, $C^4H^3O(COOH)$
Tetraphenol oder Furfuran, C^4H^4O.

Aethyldicarbopyrrolsäure, $C^4H^2(NC^2H^5)(COOH)^2$
Aethylcarbopyrrolsäure, $C^4H^3(NC^2H^5)COOH$
Aethylpyrrol, $C^4H^4N(C^2H^5)$.

Leicht lassen sich nun in Folge Baeyer's Untersuchungen für alle diese Substanzen Constitutionsformeln entwickeln, wenn man nur die beiden amidartigen Zersetzungsproducte des schleimsauren Aethylamins als äthylirte Amide auffasst.

```
HC=CH            HC=CH              HC=C_COOH
 |  |             |  |               |  |
HC_CH            HC_C_COOH          HC_C_COOH
  \/               \/                 \/
  NC²H⁵            NC²H⁵              N(C²H⁵)
Aethylpyrrol     Aethylcarbo-       Aethydicarbo-
                 pyrrolsäure.       pyrrolsäure ²).

HC=CH            HC=CH              HC=C_CONHC²H⁵
 |  |             |  |               |  |
 C_C_CONH²       HC_C_CONHC²H⁵      HC_C_CONHC²H⁵
  \/               \/                 \/
  NH               NC²H⁵              NC²H⁵
Carbopyrrol-     Diäthylcarbo-      Triäthyldicarbo-
amid.            pyrrolamid.        pyrrolamid ³).
```

Wie aus schleimsaurem Aethylamin hat nun Chichester A. Bell im Verein mit E. Lapper [4]) auch aus **zuckersaurem Aethylamin** Aethylpyrrol und aus zuckersaurem Ammonium Pyrrol durch trockene Destillation dargestellt. Verff. scheinen übrigens geneigt zu sein, die ältere Baeyer'sche Formel des Pyrrol's [5]) anzunehmen.

Furfuramid, Furfurin. (R. Schiff [6]).) Das Furfuramid, $C^{15}H^{12}N^2O^3$, nach Townes dargestellt, schmilzt bei 117°, ohne

---

1) Zeitschr. Ch. [2] **5**, 399.

2) In dieser Formel ist die Stellung der zweiten COOH noch fraglich; sie scheint jedoch nicht der obigen Formel entsprechend, sondern das folgende Schema hat mehr Wahrscheinlichkeit

```
           HC=CH
            |  |
(COOH)–C–C–(COOH)
         \/
         N–C²H⁵
```

3) Entsprechend der Formel der Aethyldicarbopyrolsäure ist auch diese umzuwandeln.

4) Berl. Ber. **10**, 1962.

5) Berl. Ber. **10**, 517.

6) Berl. Ber. **10**, 1186. Gaz. ch. it. **7**, 412.

sich zu zersetzen. Das durch Eintragen in kochende Kalilauge daraus erhaltene, isomere Furfurin schmilzt bei 116°. — Furfurin löst sich in Acetanhydrid zu Monacetylfurfurin

$C^{15}H^{11}(C^{2}H^{3}O)N^{2}O^{3}$.

Weisse flockige, kryst. Masse, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether nur mässig löslich. Wird erst von schmelzendem Kali zersetzt. — Bräunt sich bei 240°; zersetzt sich bei 250°. Nicht basisch; wird von verdünnten Säuren nicht verändert, conc. $NO^{3}H$ zerstört es. Jodäthyl und Jodmethyl wirken nicht ein; Natrium, salpetrige Säure sind ohne Einwirkung auf das Acetylfurfurin. — Furfurin färbt sich mit Schwefelkohlenstoff roth. Chloroform und alkohol. Kali geben kein Carbylamin. — Furfurin gibt bei Einwirkung von salpetriger Säure eine Verbindung $C^{30}H^{27}N^{5}O^{15}$. Gelblicher, krystallisirter Körper, in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol leicht löslich. Schmilzt bei 94—95°. Platindoppelsalz $(C^{30}H^{27}N^{5}O^{15}HCl)^{2}\cdot PtCl^{4}$. Breite Nadeln, in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether weniger löslich. $AgNO^{3}$ und NH^{3} geben ein körniges Silbersalz. Schliesst man bei Einwirkung von $N^{2}O^{3}$ die Feuchtigkeit völlig aus, so entsteht ein bei 82° schmelzender Körper.

Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Furfuramid wird dieses in Furfurol und Ammoniaksalz gespalten; das Furfurol wird dann weiter verändert. — Wasserstoff in statu nasc. wer ohne Einwirkung auf Furfurin; auch mit Allyl- und Phenylsenföl liess sich keine Verbindung erhalten. — Furfuramid vereinigt sich mit Allylsenföl zu $C^{15}H^{12}N^{2}O^{3}\cdot CSNC^{3}H^{5}$. Weisse seideartige Nadeln, in Wasser unlöslich, von Alkohol leichter, von Aether wenig aufgenommen. Schmilzt bei 118° und zersetzt sich bei etwa 135°. Phenylsenföl liefert $C^{15}H^{12}N^{2}O^{3}\cdot CSNC^{6}H^{5}\cdot H^{2}O$. Weisse kryst. Verbindung, unlöslich in Wasser, in kaltem Alkohol wenig, in Aether ebenfalls nur wenig löslich. — Aldehyde scheinen mit Furfurin und Furfuramid keine Verbindung zu bilden. — Acetylfurfurin bildet mit Brom ein Additionsproduct: Hexabromacetylfurfurin, $C^{15}H^{11}(C^{2}H^{3}O)N^{2}O^{3}Br^{6}$. Gelblichweisses Pulver, in Eisessig löslich, durch Wasser gefällt. In Alkohol unter Zersetzung leicht löslich. — **Pyrrol** gibt nach Sch. (und Fileti) keine Umsetzungen mit Aldehyden, Senfölen und CS^{2}.

Organische Stickstoff-Phosphor-Arsenverbindungen.

Amine, Phosphine, Arsine etc.

Ueber die **Valenz des Stickstoffs,** beziehentlich über die Isomerie der Verbindungen $(NC^2H^5)^3 \cdot C^7H^7J$ und $N(C^7H^7)(C^2H^5) \cdot C^2H^5J$, des Jodbenzyl-Triäthylamin's und des Jodäthyl-Diäthylbenzylamin's hat sich zwischen A. Ladenburg[1]) (und O. Struve) und V. Meyer[2]) eine sehr lebhafte Polemik entwickelt. Wir können derselben nur Folgendes entnehmen.

Triäthylamin verbindet sich direct mit Benzylchlorid zu einer weissen Krystallmasse, in Wasser löslich. Platinsalz, krystallinisch, $(N(C^2H^5)^3C^7H^7Cl)^2 \cdot PtCl^4$. Die Verbindung selbst spaltet sich beim Erhitzen glatt in Benzylchlorid und Triäthylamin. Aus $N(C^2H^5)^3C^7H^7Cl$ entsteht bei Behandlung mit Silberoxyd und Jodwasserstoff das Jodid $N(C^2H^5)^3C^7H^7J$, neben einem Perjodid (s. u.). Wird nun die Lösung des Jodids mit Jodwasserstoff angesäuert auf dem Wasserbad verdampft oder der Destillation unterworfen, so entweicht Jodbenzyl. Unterbricht man die Destillation, übersättigt mit Kali und destillirt von Neuem, so geht nun mit den Wasserdämpfen Triäthylamin und kein Benzyljodid mehr über. — Das Perjodid, leicht bei Versetzung der Lösung des Jodids mit Jodlösung zu erhalten, ist ein Trijodid $N(C^2H^5)^3C^7H^7 \cdot J^3$. Es krystallisirt aus Alkohol in schwarzbraunen, metallisch glänzenden Prismen, die bei 87° ohne Zersetzung schmelzen.

Benzylamin (aus Brombenzyl und cyans. Kalium) liefert mit Jodäthyl ein krystallinisches Gemenge von Benzyltriäthylammoniumjodid, jodwasserst. Benzyldiäthylamin und Benzyläthylamin. Bei Destillation mit wässrigem Kali geht eine wässrige Flüssigkeit (hauptsächlich Benzyläthylamin enthaltend) und ein Oel über, das bei 209° siedende Benzyldiäthylamin. Das zurückbleibende Jodid, das bei wiederholtem Abdampfen mit JH keinen Geruch nach Benzyljodid zeigte, wurde mit Silberoxyd und Salzsäure in das Chlorid übergeführt. Ein anderer Theil lieferte das Trijodid $N(C^7H^7)(C^2H^5)^3J$, das mit dem oben beschriebenen die grösste Aehnlichkeit und gleichen Schmelzpunkt zeigte.

---

1) Berl. Ber. **10,** 43; 561; 1152.

2) Berl. Ber. **10,** 309; 964; 1291. pag. 315 (Anmerkung) findet sich eine Notiz über das Verhalten des Dimethyldiäthylammoniumpikrates beim Schmelzen.

Das Jodid $N(C^7H^7)(C^2H^5)^3J$ wurde auch aus dem Benzyldiäthylamin und Jodäthyl dargestellt. (Bei dieser Einwirkung scheint Benzyljodid zu entstehen.) Die wässrigen Lösungen entwickeln beim Eindampfen mit Jodwasserstoff keinen Geruch nach Jodbenzyl; ebenso wenig bei Destillation mit JH.

Die Körper $N(C^2H^5)^3C^7H^7J$ und $NC^7H^7(C^2H^5)^2C^2H^5J$ sind also nur isomer, nicht identisch, wenn schon die entsprechenden Verbindungen immer grosse Aehnlichkeit zeigen. — Die Pikrate krystallisiren in gelben Nadeln, die unter 100° schmelzen. Das Platindoppelsalz $(N(C^2H^5)^3C^7H^7Cl)^2PtCl^4$ krystallisirt in Prismen, wahrscheinlich monoklin. Das entsprechende Salz der aus Benzylamin erhaltenenen Base scheint zunächst in rhombischen Tafeln zu krystallisiren, bei denen man aber mit dem Mikroskop beobachten kann, wie sie sich in die Länge ziehen, anordnen etc., so dass man dann das erstere Salz vor sich zu haben glaubt. Es scheint also Umlagerung der Gruppen C^2H^5 und C^7H^7 stattzufinden. (Ladenburg.)

Meyer hat die Verbindungen ebenfalls dargestellt und genau untersucht und findet, dass der Unterschied nicht existirt. (Das Benzyldiäthylamin siedet bei 211—212°.) Das Jodid $N(C^7H^7)(C^2H^5)^2C^2H^5J$ bildet durchsichtige harte Krystalle. Die wässrige Lösung gibt mit JH destillirt, kein Benzyljodid, dagegen bei trockner Destillation. — Die Verbindung $N(C^2H^5)^3C^7H^7J$ krystallisirt in dicken durchsichtigen Krystallen, den vorigen identisch. Das Salz, mit wässriger JH bis zur Trockne verdampft oder mit JH destillirt, entwickelt kein Jodbenzyl, wohl aber bei trockener Destillation. M. schreibt das von L. beobachtete Auftreten von Benzyljodid dem Vorhandensein von Verunreinigungen zu, so liefere zum Beispiel das Jodid $N(C^7H^7)^2(C^2H^5)^2J$ (aus Benzyldiäthylamin und Jodbenzyl) mit Jodwasserstoff Jodbenzyl.

Ladenburg erklärt nun (auf Grund von weiteren Versuchen) das ursprüngliche, noch in wässriger Lösung befindliche Jodid $N(C^2H^5)^3C^7H^7J$ gebe mit JH Jodbenzyl, gehe aber beim Eindampfen zur Krystallisation in $N(C^7H^7)(C^2H^5)^2 \cdot C^2H^5J$ über, daher Meyer's abweichende Resultate. Demgegenüber hält Meyer seine Angaben (auch wieder auf Grund von Versuchen) aufrecht; ihm antwortet nochmals Ladenburg und diesem Meyer.

Das letzte Wort behält Ladenburg[1]) mit dem nochmaligen Nachweis, dass in der That $N(C^2H^5)^3C^7H^7J$ mit wässriger Jodwasserstoffsäure destillirt, zerfällt in Triäthylaminjodhydrat und Jodbenzyl.

---

1) Berl. Ber. **10**, 1634.

Aminbasen, Darstellung und Aufsuchung durch Herstellung ihrer Alaune. (W. Kirschmann[1].)

Trimethylamin. Reactionen der wässrigen Lösung mit Metallsalzlösungen. (C. Vincent[2].)

Erhitzt mun nach C. Vincent[3]) eine wässrige Lösung von Chlorwasserstoff-Trimethylamin, so concentrirt sie sich allmählich und ihr Siedepunkt steigt bis auf 260° etwa. Dann beginnt Gasentwicklung und Zersetzung, während ein Theil des Salzes sublimirt. Bis zu 285° etwa gehen Trimethylamin und Methylchlorid über, während der Rückstand aus Chlorwasserstoff-Methylamin besteht. Gegen 305° bleiben nur Chlorwasser-Methylamin und Salmiak zurück, während Ammoniak und Chlormethyl übergehen. Bei 325° ist Alles zersetzt in NH^3 und CH^3Cl. — Analog verhalten sich das Hydrobromat und Hydrojodat des Trimethylamin's.

Betaïn haben R. Frühling und F. Schulz[4]) aus der bei Verarbeitung der Melasse nach dem Scheibler-Seifferth'schen Elutionsverfahren resultirenden Lauge dargestellt. Die mineralischen Substanzen wurden mit Alkohol und Schwefelsäure als Sulfate entfernt. (Aus der alkoholischen Lösung geht bei Destillation Ameisensäure über.) Leitet man dann Salzsäure in die alkoholische Lösung, so scheidet sich das salzs. Betaïn aus. Dies wird durch Ag^2O in das Betaïn selbst übergeführt.

Darstellung des **Tetrāthylammoniumhydroxydes.** (E. Rennard[5].)

Phenyläthylamin oder **Phenäthylamin,** $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}NH^2$, nicht zu verwechseln mit Hofmann's Phenäthylamin (Amidoäthylbenzol)[6]), wurde auch (in geringer Menge) durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von Benzylcyanid dargestellt. (A. Bernthsen[7]). Die Base wurde (aus dem salzs. Salz) in Oeltröpfchen erhalten; diese in Chloroform aufgenommen gaben kleine Blättchen, in Wasser ziemlich wenig, dagegen ausserordentlich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich. Zieht Kohlensäure an und gibt ein krystallinisches Salz. Schmilzt und sublimirt anscheinend unverändert; der Schmp. der sublimirten Substanz lag bei 87 bis 88°. Die wässrige Lösung fällt Metallsalze. Das salzs. Salz $C^8H^{11}N \cdot HCl$ krystallisirt aus Alkohol in Blättern oder Tafeln; ist in Wasser leicht löslich und wird durch Aether gefällt. Das Platindoppelsalz $(C^8H^{11}N \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4$,

1) Arch. Ph. [3] **10,** 43. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 209.
2) Bull. soc. chim. **27,** 194.
3) Compt. rend. **84,** 1139; **85,** 667.
4) Berl. Ber. **10,** 1070.
5) Pharm. Z. Russl. **16,** 417.
6) Berl. Ber. **7,** 527.
7) Ann. Ch. **184,** 290.

bildet längliche anscheinend sechseckige Blättchen, in siedendem Wasser wenig, in heissem Alkohol leichter löslich.

Bei Einwirkung von Bromäthyl auf die Lösung der Base in $CHCl^3$ erhält man das bromwasserstoffs. Aethylphenäthylamin, $C^8H^9_NH_C^2H^5$ HBr als Krystallpulver. Es bildet sternförmig gruppirte, anscheinend rechtwinklige Tafeln; ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, durch Aether fällbar. Die freie Base wurde als Oel erhalten; aus Aether krystallisirt sie in Blättchen. Das Platindoppelsalz ist $(C^{10}H^{15}N \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4$.

Aethylidenargentamin-Aethylidenammonium-Nitrat. Das von Liebig (Ann. **14**, 147) durch Vermischen concentrirter Lösungen des Aldehydammoniaks und salpetersauren Silbers erhaltene Product ist einer neuen Untersuchung unterworfen worden. Bei der Darstellung ist es vortheilhaft gefunden, die beiden Lösungen stark ammoniakalisch zu machen. Beim Verdunsten zwischen 20° und 30° erhält man zwei Substanzen. Die eine besteht aus monoklinen Krystallen und enthält 4,25 % Wasser, welches schon an trockener Luft entweicht. Den Analysen zufolge hat sie die Zusammensetzung $8(C^4H^{10}N^3O^3Ag) + 5H^2O$. Die Andere besteht aus wasserfreien triklinen Krystallen und hat die Zusammensetzung $C^4H^{10}N^3O^3Ag$. Demnach findet folgende Reaction statt: $2C^2H^4NH^2OH + AgNO^3 - 2H^2O = C^4H^{10}N^3O^3Ag$. Diese Ansicht ist auch durch eine quantitative Bestimmung des bei der Reaction freiwerdenden Wassers bestätigt worden. Beide Substanzen sind in Wasser — besonders in ammoniakalischem, leicht, in Alkohol dagegen schwer löslich, und geben beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen einen Silberspiegel. Verdünnte Säuren machen daraus das Aldehyd frei. Erwärmte concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie unter Entwickelung von NO^2. Wird eine Art von Krystallen umkrystallisirt, so erhält man immer ein Gemisch von beiden. W. G. Mixter [1].) Zu wesentlich denselben Resultaten bezüglich der Verbindung $C^4H^{10}N^3AgO^3$ kamen C. Liebermann und A. Goldschmidt [2]), die ihr den Namen **Aethylidenimid-Silbernitrat** geben. Sie stellten dieselbe dar, indem sie Aldehyd und Alkohol mischten, dann Ammoniak zufügten und nun mit Silbernitrat fällten.

Als **Imidoäther** bezeichnen A. Pinner und Fr. Klein [3]) eine Gruppe von Verbindungen, welche aus Nitrilen und Alkoholen unter Einwirkung von Salzsäure entstehen. Vff. haben vorläufig nur die Verbindung aus Benzonitril, Isobutylalkohol und Salzsäure dargestellt.

---

1) Sill. Americ. J. [3] **14**, 195. C.Bl. 1877, 677.

2) Berl. Ber. **10**, 2179.

3) Berl. Ber. **10**, 1889.

Das erste Reactionsproduct ist zusammengesetzt nach der Formel $C^6H^5\text{-}C\begin{smallmatrix}-NH^2\\-OC^4H^9\\-Cl\end{smallmatrix}$ + HCl. Dies stellt eine an der Luft rauchende, weisse krystallinische Masse dar, welche sich leicht bildet, wenn man in eine Mischung gleicher Molecüle Isobutylalkohol und Benzonitril trocknes Salzsäuregas einleitet. Beim Zusammenbringen mit Wasser entsteht rasch Salmiak und Benzoësäureisobutyläther [1]). Lässt man diese Verbindung neben NaOH so lange liegen, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden ist, so hat sie sich in das Chlorhydrat eines Imidoäthers verwandelt, $C^6H^5\text{-}C\begin{smallmatrix}=NH\\-OC^4H^9\end{smallmatrix}$ + HCl, welches bei 135° unter Gasentwickelung schmilzt, wobei Benzamid und Isobutylchlorid entstehen. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich, in kaltem Alkohol wenig, in warmem leicht löslich, in Benzol schwer, in Aether nicht löslich. Ein Platindoppelsalz $(C^{11}H^{16}ClNO)^2PtCl^4$ bildet dicke gelbe Prismen. Alkoholisches Ammoniak bildet aus dem Chlorhydrat Salmiak, Chlorhydrat der Imidoamide und freien Imidoäther. Das Imidoamidchlorhydrat, $C^6H^5\text{-}C\begin{smallmatrix}=NH\\-NH^2\end{smallmatrix}$ + HCl, bilden weisse, seideglänzende, platte Nadeln, in Alkohol löslich, in Aether unlöslich, und gibt mit $PtCl^4$ ein in kurzen, dicken, gelbrothen Prismen krystallisirendes Chloroplatinat, $(C^7H^9N^2Cl)^2PtCl^4$. Der Imidoäther, $C^6H^5\text{-}C\begin{smallmatrix}=NH\\-OC^4H^9\end{smallmatrix}$, ist in Aether löslich, ölförmig, bildet mit Salzsäure wieder das Chlorhydrat, woraus er entstanden. Alkoholisches Ammoniak sollte daraus Imidoamid bilden; ein darauf zielender Versuch gab negatives Resultat.

Bei Gelegenheit dieser Mittheilung berichten A. P. und Fr. Kl. auch über einen Versuch, das von Wallach vergeblich angestrebte $C^6H^5CCl^2NH^2$ darzustellen. Als Salzsäure in eine ätherische Lösung von Benzonitril geleitet wurde, ward sie nur sehr wenig absorbirt; nach Zusatz von Platinchlorid entstand jedoch in der Lösung sofort ein Niederschlag, der sich nun beim Einleiten von HCl noch vermehrte, während dieses Gas reichlich absorbirt wurde. Der entstehende, Platin enthaltende, Niederschlag enthält wahrscheinlich die gesuchte Verbindung $C^6H^5CCl^2NH^2$, konnte aber, da er nur in einer Atmosphäre von HCl-gas beständig ist, noch nicht analysirt werden.

---

1) Hier mag erinnert werden an die Reaction von Beckurts und Otto (Jahresber. f. r. Ch. 1876, 157), welche beim Einleiten von HCl in alkoholische Lösungen von Nitrilen die Säureäther erhielten.

Um die Verbindungen

$$CH^3\text{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-OH} \text{ und } C^6H^5\text{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-OH}$$

zu erhalten, haben A. P. und Fr. Kl. zu Acetonitril und Benzonitril, zu welchen die berechnete Menge Wasser gesetzt worden war, Salzsäure geleitet. In beiden Fällen entstehen krystallinische Verbindungen, die jedoch die HCl-verbindung der Amide zu sein scheinen.

Trichloräthylidenimid, $CCl^3\text{-}CH{=}NH$, soll nach A. Pinner und Fr. Fuchs[1]) entstehen beim Erhitzen von Chloralhydrat mit Ammoniumacetat (aus Eisessig und Ammoniumcarbonat) bis zum Kochen und Eingiessen in kaltes Wasser, wobei ein krystallinischer Niederschlag entsteht, der nach dem Umkrystallisiren die obige Zusammensetzung hat. Die Verbindung ist wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol, sehr leicht in Aether, Chloroform, Aceton und Petroleumäther; entwickelt beim Kochen mit Alkalien den Geruch nach Aminbasen. Erweicht einige Grade über 180 ^{0}; ohne selbst bei 150 ^{0} ganz zu schmelzen.

Zur Darstellung des **Chloralammoniaks** empfiehlt R. Schiff[2]) das Chloral in Chloroform (1 $^1/_2$ Vol.) zu lösen und dann unter Kühlung Ammoniak einzuleiten, bis die ganze Masse plötzlich erstarrt. Die von Personne[3]) erwähnte Bildung von Formamid neben Chloroform wird so möglichst vermieden. Das Chloralammoniak ist ein weisser, in kleinen Nadeln krystallisirender Körper, fast unlöslich in kaltem Wasser, von heissem Wasser unter Zersetzung gelöst. Aether und Chloroform nehmen in nicht unbedeutender Menge auf. Es schmilzt bei 62—64 ^{0}. — Bei Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entsteht die von Jacobsen[4]) als Chloral-Acetamid beschriebene Verbindung, das Monacetylchloralammoniak, $CCl^3\text{-}CH\genfrac{}{}{0pt}{}{-OH}{-NHC^2H^3O}$. Schmp. 156 ^{0} (entsprechend der Angabe von Wallach[5]). Sie wird von Wasser und wässrigen Säuren nicht zersetzt. Bei Einwirkung von Acetylchlorid (bei 120 ^{0}) liefert sie ein Diacetylchloralammoniak, $CCl^3\text{-}CH\genfrac{}{}{0pt}{}{-OC^2H^3O}{-NHC^2H^3O}$, das von Wasser in Essigsäure und Monacetylchloralammoniak zerlegt wird. Die Verbindung krystallisirt in grossen, glashellen Prismen, die bei 117—118 ^{0} schmelzen, in Eiswasser unlöslich, wenig in Alkohol, leicht aber in

1) Berl. Ber. **10**, 1068.
2) Berl. Ber. **10**, 165. Gaz. ch. it. **7**, 197. Bez. der Constitution der Verbindungen vgl. die Bemerkung von Pinner, Berl. Ber. **10**, 1964.
3) Ann. Ch. Ph. **157**, 113.
4) Ann. Ch. Ph. **157**, 245.
5) Berl. Ber. **10**, 251.

Aether löslich sind. — Mit Aldehyden vereinigt sich das Chlorammoniak unter Wasserabspaltung.

Die Verbindungen, die bei Einwirkung der Aldehyde der Fettreihe auf Chloralammoniak entstehen, konnten R. Schiff und G. Tassinari[1]) nicht rein erhalten. Bei Anwendung von Benzaldehyd wurde eine kryst. Substanz $C^{20}H^{20}Cl^{8}N^{6}O$ erhalten, Schmp. 121°. Auch Furfurol gibt eine kryst. Verbindung.

Bromalammoniak wurde, dem Chloralammoniak analog, als weisse kryst. Substanz erhalten, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Mit Acetamid liefert Bromal die Verbindung $CBr^{3}\text{-}CH\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown NHC^{2}H^{3}O\end{smallmatrix}$. Glänzende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle; Schmp. 160°.

Das **Butylchloralammoniak,** obigem analog erhalten, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Schmp. 62°. Wird durch warmes Wasser theilweise zersetzt. Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Ammoniakverbindung, sowie von Acetamid auf Butylchloral entsteht die schon von Pinner[2]) (als Crotonchloralderivat) beschriebene Verbindung $CCl^{3}\text{-}CH^{2}\text{-}CH^{2}\text{-}CH\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown NHC^{2}H^{3}O^{2}\end{smallmatrix}$. Schmp. 157—158°. (Pinner 170°.) Kaum löslich in Aether. Benzamid liefert $C^{4}H^{5}Cl^{3}\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown NHC^{7}H^{5}O\end{smallmatrix}$. Schmp. 132—133°. (Pinner 97°.) Löslich in Aether.

C. O. Cech[3]) beschreibt die practische Darstellungsmethode des Chloralcyanidcyanats. Bei Gelegenheit dieser Darstellungen beobachtete C. O. C. zuweilen das Auftreten eines gelben Körpers, von dem Er jetzt angibt, dass er durch Einwirkung von Cyankalium auf Chloralcyanidcyanat erzeugt werde nach der Gleichung:

$$C^{4}H^{3}Cl^{3}N^{2}O^{2} + KCN = C^{4}H^{2}Cl^{2}N^{2}O^{2} + HCN + KCl.$$

Die Substanz ist identisch mit dem von Wallach[4]) beschriebenen Körper. Salzsäure zersetzt sie nach der Gleichung:

$$C^{4}H^{2}Cl^{2}N^{2}O^{2} + HCl + 2H^{2}O = C^{4}H^{3}Cl^{2}NO^{4} + NH^{4}Cl.$$

Die Verbindung $C^{4}H^{3}Cl^{2}NO^{4}$ krystallisirt aus Aether in gelben Warzen, schmilzt bei 154° und sublimirt theilweise unzersetzt in prachtvollen rhombischen Tafeln; löst sich in verd. Säuren und Ammoniak, woraus sie unverändert auskrystallisirt.

Das bei Einwirkung von Anilin auf **Chloralcyanidcyanat** entstehende **Chloralmonanilid** scheint nach C. O. Cech bei weiterer

---

1) Berl. Ber. **10**, 1783. Gaz. ch. it. **7**, 510.
2) Berl. Ber. **10**, 1964. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 145. Ann. Ch. **179**, 40.
3) Wien. Ber. **75**, II. 299.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 202.

Einwirkung des Anilin's keine Phenylreste mehr aufzunehmen [1]). — Krystallisirtes Toluidin führt das Cyanidcyanat in Chloraltoluidid oder **Tolylamidodichloraldehyd** $C^9H^9Cl^2NO(=C^7H^7NH_C^2Cl^2OH)$ über. Weisse, atlasglänzende Schuppen, Schmp. 153°; sublimirt in Nadeln. Löslich in Alkohol und Aether, sowie in siedendem Wasser. Mit Alkalien gekocht, entwickelt es Isonitril; in heissen Säuren löslich, krystallisirt es unverändert aus. Entsteht auch aus Chloralhydrat, salzs. Anilin und Kaliumcyanid. — Aethylamin liefert mit dem Cyanidcyanat **Aethylamidodichloraldehyd** $C^4H^7Cl^2NO(=C^2H^5_NH_C^2Cl^2OH)$. Körnige gelbe Krystalle, Schmp. 45°, sublimirbar, löslich in Aether und Alkohol; beim Kochen mit Wasser, Alkalien und Säuren zerlegt. Entsteht auch aus Aethylamin, Chloral und Kaliumcyanid.

Chloralmonanilid, welches Cech [2]) aus Chloralcyanidcyanat und Anilin erhielt, soll nach A. Pinner und Fr. Fuchs [3]) Dichloracetanilid sein. Letztere erhielten es aus Chloralcyanid und aus Chloralacetylcyanid bei Einwirkung von Anilin oder Anilinacetat. Nur Chloralcyanid und Anilin wirken erst in der Wärme aufeinander; in den andern Fällen tritt die Reaction stets in der Kälte ein und ist von Wärme- und Blausäureentwicklung begleitet. In geringer Menge bildet es sich aus Chloralcyanid und Anilin; neben Monochloracetanilid entsteht es aus Chloralacetylcyanid und Anilinacetat. Beim Destilliren mit gebranntem Kalk liefert es Acetanilid. Das **Monochloracetanilid** krystallisirt in feinen verfilzten Nadeln; Schmp. 84°; sublimirt in feinen, glänzend weissen Nadeln. In Alkalien schwieriger löslich als das Dichloracetanilid, jedoch durch Säuren aus der alkalischen Lösung fällbar. Beim Kochen entwickelt seine alkalische Lösung den Geruch nach Phenylcarbylamin; mit gebranntem Kalk destillirt liefert es neben Phenylcarbylamin Acetanilid. Hierüber äussert sich O. Wallach [4]).

Glyoxalin. (G. Wyss [5]),) Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid, sowie Benzoylchlorid verhalten sich dem Glyoxalin gegenüber indifferent. — Bromäthyl wirkt auf Glyoxalin ein unter Bildung eines Bromäthylates; Syrup, in

---

1) Berl. Ber. **10**, 878; Wien. Ber. **75**, II. 307; Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 205.

2) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 205.

3) Berl. Ber. **10**, 1063 u. ff.

4) Berl. Ber. **10**, 1530.

5) Berl. Ber. **10**, 1365. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 1366. Wie Wyss mittheilt hat schon Lubawin (in einer russischen Abhandlung) den Schmp. des Glyoxalins zu 86—88° bestimmt, das Auftreten von Ameisensäure bei Einw. von NH^3 auf Glyoxal nachgewiesen und die Darstellung des Glyoxals durch Anwendung von Aldehyd statt Alkohol wesentlich verbessert. Vgl. die mitgetheilte Vorschrift.

Wasser löslich. Das Platindoppelsalz: $(C^3H^3N^2(C^2H^5)C^2H^5Cl)^2$ $PtCl^4 + {}^1/_2H^2O$ krystallisirt aus Wasser in perlmutterglänzenden gelblichen Blättchen durch Waschen mit Alkohol und Aether zu reinigen. Beim Behandeln des Bromäthylathes mit feuchtem Silberoxyd konnte das Hydroxyd als stark alkalisch reagirende, CO^2 anziehende Flüssigkeit erhalten werden. Ueber SO^4H^2 im Vacuum krystallinisch erhalten, zerfliesslich. Löst Silberoxyd. — Benzylchlorid verhält sich analog. Das Platinsalz $(C^3H^3N^2C^7H^7)C^7H^7Cl)^2 \cdot PtCl^4$ krystallisirt aus heissem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen, in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. — Chromsäure wirkt nicht auf Glyoxalin, Kaliumpermanganat oxydirt: es entstehen CO^2 und Ameisensäure. — Reducirende Agentien sind ohne Einwirkung. — Bei Einw. von salpetriger Säure in ätherischer Lösung fällt ein Oel aus, das krystallisirt: das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nitrat des Glyoxalins. Bei Einw. von KNO^2 auf das Sulfat oder von $AgNO^3$ auf das Hydrochlorat entsteht eine Säure, die noch nicht völlig untersucht ist. — Brom führt in ein Tribromglyoxalin, $C^3HBr^3N^2$ über. Die in kaltem Wasser unlöslichen Nadeln werden von Alkohol leicht, von Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nur schwer aufgenommen. Sie lösen sich in Alkalien, auch in Na^2CO^3, und werden von Säuren unverändert gefällt. Die Salze der Schwermetalle sind weiss, in Wasser schwer löslich oder unlöslich, diejenigen der Erdalkalien werden beim Kochen der Lösungen zersetzt. Silbersalz: $C^3AgBr^3N^2$ unlöslich. Mit Jodmethyl entsteht Methyltribromglyoxalin, $C^3Br^3N^2_CH^3$: perlmutterglänzende, prismatische Krystalle; in Wasser und Alkalien unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; Schmp. 88—89°. Aethylverbindung, (analog) $C^3Br^3N^2C^2H^5$: rhombische Tafeln vom Schmp. 51°, sonst analog vorigem. — Natriumamalgam führt das Methyltribromglyoxalin in Methylglyoxalin über: farbloses Oel in Aether löslich. Salzs. Salz: zerfliesslich. Platinsalz: $(C^3H^3(CH^3)N^2 \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4$; krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln. — Aethylglyoxalin, analog. Platinsalz $(C^3H^3(C^2H^5)N^2 \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4$: gelbliche Prismen, in Wasser leicht löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. — Silbernitrat fällt Glyoxalin in wässeriger Lösung als Glyoxalinsilber, $C^3H^3AgN^2$: weisser, körnig werdender Niederschlag, in kaltem Wasser unlöslich. Entsteht quantitativ, wenn man äquiv. Mengen von Glyoxalin und $AgNO^3$ mit NaOH fällt. Wird von Chloracetyl angegriffen; Jodmethyl und Jodäthyl bilden Methyl- und Aethylglyoxalin. **Glycosin** gibt mit Silbernitrat ein Doppel-

salz: $C^6H^6N^4 \cdot AgNO^3$. Die Base ist nicht nur in Säuren, sondern auch in Natronlauge löslich.

Hydrobenzamid, Amarin und Lophin. (Br. Radziszewski[1]). Hydrobenzamid schmilzt beim Erwärmen zu einer gelben Flüssigkeit; bei über 360° findet stürmische Reaction statt; es entstehen Ammoniak, Wasserstoff, Toluol, Stilben, Benzonitril; schliesslich destillirt unreines Lophin. Das reine Lophin schmilzt bei 275°. — Wird Lophin in alkoholischer Kalilauge gelöst, so findet in Folge des Zutrittes des atmosph. Sauerstoffs langsame Oxydation unter anhaltender Lichtentwicklung statt; es entsteht NH^3 und Benzoesäure. — Hydrobenzamid leuchtet in alkoholischer Kalilösung schwach und vorübergehend; Amarin dagegen entwickelt ziemlich starkes Licht. Ausser NH^3 entsteht hier eine bei 204° schmelzende Base. — R. bespricht diese interessante Lichtentwicklung ausführlicher. Er führt eine Reihe analog sich verhaltender Substanzen an, die alle entweder Aldehyde oder Ammoniakderivate sind: Paraldehyd, Metaldehyd, Aldehydammoniak, Furfurin, Hydranisamid, Anisidin, Hydrocinnamid, Hydrocuminamid. Es scheint demnach das Leuchten auf Oxydation der Aldehyde zurückzuführen sein. Formaldehyd und Dioxymethylen leuchten ganz deutlich; Traubenzucker ziemlich schwach; Neurin leuchtet nicht.

Diacetonamin, Vinyldiacetonamin. (Isotriacetonamin.) W. Heintz[2]). Bemerkungen zur Darstellung der beiden Basen. Letztere Base entsteht besonders dann, wenn die alkoholische Lösung des sauern oxals. Diacetonamins mit unreinem, käuflichen Aceton anhaltend gekocht wird. — Das Vinyldiacetonamin, $C^8H^{15}NO$, ist eine farblose, dicke Flüssigkeit vom Sdp. 199—200° (corr. etwa 204°). Erstarrt bei 15° zu rechtwinkligen und sechseitigen Tafeln und Prismen, die bei 27° schmelzen. Neutr. oxals. Salz $(C^8H^{15}NO^2) \cdot C^2O^4H^2$. Weiss, krystallinisch, in Alkohol schwer löslich, in kaltem und heissem Wasser ziemlich gleich löslich. Saures oxals. Salz, $(C^8H^{15}NO)^4 \cdot 3C^2O^4H^2$, mikroskopische kurze Prismen, in heissem Wasser löslich. Platindoppelsalz, $(C^8H^{15}NO{\cdot}HCl)^2 \cdot PtCl^4 + 3H^2O$; krystallisirt aus Wasser in anscheinend rhombischen kurzen Prismen, die oft als rechtwinklige Tafeln erscheinen. Sulfat $(C^8H^{15}NO)^2SO^4H^2$. Kleine mikroskopische Nadeln, leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich. — Das Vinyldiacetonamin ist mit der früher als Isotriacetonamin[3]) angeführten Base identisch; danach ist die Formel des damals erwähnten Platindoppelsalzes in $C^{17}H^{34}$

1) Berl. Ber. **10**, 70; 321.
2) Ann. Ch. **189**, 214.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 177.

$N^2O^2PtCl^6$ zu ändern. — Beim Kochen von neutralem oxals. Diacetonamin mit reinem Aceton entsteht kein Vinyldiacetonamin; es wurde etwas Dehydrotriacetonamin und etwas Dehydropentacetonamin.

Nitrosotriacetonamin $C^9H^{16}N^2O^2$ entsteht, nach W. Heintz [1]) wenn man auf das neutrale salzs. Triacetonamin [2]) salpetrigs. Kali einwirken lässt. Nadelförmige Krystalle vom Schmp. 72—73°; sublimirt merklich. Sp. G. 1, 14. In Alkohol und Aether sehr leicht löslich, auch löslich in warmem Wasser. Reagirt neutral. Wird durch wässrige Kalilauge oder Wasser beim Erwärmen zersetzt; es entsteht neben N^2 und H^2O Phoron. Bei Behandlung mit rauchender Salzsäure entsteht als Hauptproduct Triacetonamin. Doch bilden sich nebenbei noch zwei Basen. Dem salzs. Salz der einen Base kommt die Formel $C^9H^{19}N^2OCl + H^2O$ zu. Bildet rhombische Prismen; schwer löslich in Wasser und Alkohol. Das Platinsalz $(C^9H^{19}N^2OCl)^2 \cdot PtCl^4$ bildet kurze rhombische Prismen. Die Basis selbst ist in Wasser, Aether und Alkohol löslich; krystallisirt in rhombischen Prismen, deren Enden durch auf die Kanten aufgesetzte Octaederflächen gebildet zu sein scheinen. Das oxals. Salz ist nicht ganz leicht in Wasser, in Alkohol sehr wenig löslich. Diese Base ist $C^9H^{18}N^2O$ und wohl Amidotriacetonamin oder das Hydrazin des Triacetonamins. Die zweite Base unterliegt leicht der Zersetzung und ist desshalb schwer untersuchbar. — Endlich entstehen neben diesen Basen noch 2 Substanzen, die beide die Eigenschaften von Amidosäuren haben.

Aceton und Anilin (M. Pauly [3])). Bei Einwirkung von salzs. Anilin auf Aceton scheinen verschiedene Körper zu entstehen. Isolirt wurde durch Destillation die Base [4]) $(CH^3)^2{=}C_N^6H^5$; Sdp. 230—235°. Gelbe, dünne Flüssigkeit; bildet mit Säuren syrupförmige Salze. Dpfd. 164,8 (ber. 148).

Ammoniakderivate des Benzophenons. (M. Pauly [5])). Die Einwirkung von substituirten Ammoniaken auf Benzophenon verlief ohne Resultat. Dagegen entsteht leicht bei Einwirkung von Anilin auf Benzophenonchlorid, $C^6H^5_CCl^2_C^6H^5$, das Diphenylmethylenanilin, $(C^6H^5)^2{=}C{=}NC^6H^5$. Citronengelbe Blättchen und grössere rhombische Krystalle von tafelförmigem Habitus. (Krystallb. v. A. Sauer.) Schmilzt bei 109° und destillirt unverändert bei einer Temperatur, die den Siedep. des Quecksilbers

1) Ann. Ch. **185**, 1. **187**, 233; 250.
2) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1874, 240. 1875, 176.
3) Ann. Ch. **187**, 220.
4) Engler und Heine, Berl. Ber. **6**, 642.
5) Ann. Ch. **187**, 198.

weit übersteigt. Ziemlich schwer löslich in der Kälte in Alkohol und Aether, leicht löslich in der Wärme. Löst sich in Anilin, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Wird durch Säuren in Anilin und Benzophenon gespalten. Ein Bromderivat liess sich nicht erhalten. Auch Platinchlorid spaltet unter Bildung von Anilinplatinchlorid. Wasser wirkt nicht ein. — Bei Einwirkung von Methylanilin auf das Benzophenonchlorid entstand gleichfalls Diphenylmethylenanilin (neben Dimethylanilin). — Analog verhielt sich Aethylanilin. — Dimethylanilin wirkt erst beim Erwärmen auf das Chlorid ein; es entsteht eine bei 132° schmelzende Base $C^{21}H^{19}N$. Platte, concentrisch gruppirte Nadeln, selbst in kochendem Alkohol und Aether schwer löslich; leicht löslich in $CHCl^3$ und CS^2. Salzs. Salz: dickflüssiges Oel, leichter in Alkohol, als in Wasser löslich. Sulfat, Nitrat: ähnlich. Oxalsäure bildet keine Verbindung. Platindoppelsalz: $(C^{24}H^{29}N{\cdot}HCl)^2{\cdot}PtCl^4$. Gelbe, plattgedrückte Nadeln. Schwer löslich in heissem Wasser und Alkohol. Neben der Base $C^{21}H^{19}N$ entsteht noch eine Base $C^{17}H^{24}N^2$ in geringer Menge. Breite weîsse Blättchen, in Alkohol löslich. Salzs. Salz: Weisse, leichtlösliche Säulen. Platinsalz: $C^{17}H^{26}N^2Cl^6Pt$, pulverförmiger Niederschlag und orangegelbe Krystalle. Dimethylphenylentoluidin, $(C^6H^5)^2C{=}NC^6H^4{-}CH^3$, aus festem Toluidin. Unkrystallisirbares Oel. Verhält sich wie die Anilinverbindung. — Diphenylmethylennaphtylamin, $(C^6H^5)^2C{=}NC^{10}H^7$. Goldglänzende, rhombische Blättchen, von der Anilinverbindung analogem Verhalten. Ammoniak verhält sich gegen Benzophenon indifferent. Bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Chlorid entstehen Benzophenon, Salmiak und wohl auch salzs. Aethylamin. Aetherisches Ammoniak scheint nicht einzuwirken; ebensowenig Ammoniakgas.

Picolin, Dicarbopyridensäure. (W. Ramsay[1]).) Beim Durchleiten eines Gemenges von Acetylen und Blausäure durch glühende Röhren scheinen in geringer Menge Pyridin und homologe Basen gebildet zu werden. — Picolin scheint kein oder nur ein sehr unbeständiges Cyanat zu bilden. — Beim Erhitzen von Picolinplatinchlorid mit Wasser auf 170° entstehen: $C^6H^7N{\cdot}PtCl^4$ und Platinopicolinchlorid $(C^6H^7N)^2PtCl^4$.

Bei Oxydation von Picolin mit SO^4H^2 und KMn^2O^4 entsteht, wie schon J. Dewar[2]) gezeigt, Dicarbopyridensäure, $C^7H^5NO^4$. Krystallisirt aus Wasser in langen weissen Krystallnadeln

1) Phil. Mag. [5] **4**, 241. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 190.

2) Transact. Roy. Soc. 1872, 189. Zeitsch. Ch. 1871, 116. C.Bl. 1871, 198.

oder Blättern; geruchlos von süssem Geschmack. Die Nadeln gehen unter Wasser in stumpfe Prismen mit 1 Mol. H^2O über. Krystallisirt aus wässrigem Alkohol in Prismen, aus Aether in Nadeln. Gibt mit HCl keine Verbindung. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 237°5. Beim Erhitzen auf den Schmp. zerfällt sie in CO^2 und Pyridin. — Neutrales Kaliumsalz, $C^7H^3NO^4K^2$, Nadeln mit $1^1/_2H^2O$, sehr löslich in Wasser. Saures Salz: $C^7H^4NO^4K$, radial gruppirte Nadeln, in Wasser weniger löslich. — Natriumsalz: sehr lösliche Krystalle. — Ammoniumsalz: dünne Platten. Verhalten sich unter dem Mikroskop in polarisirtem Licht, wie Selenit. — Neutrales Calciumsalz, $C^7H^3NO^4Ca$, nadelförmige Krystalle, in viel Wasser löslich. Ein saures Salz konnte nicht erhalten werden. — Neutrales Bariumsalz, $C^7H^3NO^4Ba+H^2O$. Gleicht dem vorigen. Das saure Salz ist ein unlösliches Pulver. — Das neutrale Zinksalz krystallisirt in Octaedern. — Bleisalz: Prismen, in Wasser wenig löslich. — Zwei Kupfersalze: hellblaue Nadeln, in Wasser wenig löslich, und dunkelblaue Prismen, leicht löslich. — Cadmiumsalz: weisser Niederschlag, in Wasser schwer löslich. — Mit Ferrosalzen gibt die Säure (oder die Salze) eine rothe Färbung. Ferridsalze sind ohne Einwirkung. — Mangansalz: $C^7H^3NO^4Mn+H^2O$. Weiss, schwer löslich. — Die Silbersalze $C^7H^3NO^4Ag^2$ und $C^7H^4NO^4Ag$ sind beides weisse Niederschläge. Verhalten sich beim Erhitzen wie Pharaoschlangen. — Chlorid, mit PCl^5 dargestellt, siedet bei 284°. Fest (Schmp. 60°5—61°); unlöslich in Wasser, löslich unter Zersetzung in Alkohol, sehr wenig löslich in Aether. — Das daraus erhaltene amorphe Amid schmilzt bei 295,5—297°. Gibt beim Erhitzen ein Sublimat von Nadeln. — Methyläther $C^7H^3NO^4(CH^3)^2$. Rhomboedrische (?) Krystalle vom Schmp. 117°5, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Gibt beim Erhitzen kein Lutidin; nur Pyridin. — Bei Destillation des Calciumsalzes entsteht nur wenig Aldehyd; dagegen viel Pyridin und NH^3. Das Aldehyd bildet leicht flüchtige Krystalle.

Eine Säure von höherem Moleculargewicht, die neben Dicarbopyridensäure nach Dewar entstehen soll, war nicht aufzufinden; doch fand sich in der Mutterlauge in geringer Menge eine Säure $C^6H^7NO^6$. Rhombische Krystalle; Schmp. 216°5—217°. Gibt mit Ferrosalzen keine rothe, sondern gelbe Färbung. Das Bleisalz ist in Wasser mässig löslich und krystallisirt in radialgruppirten Massen. Silbersalz: Gallerte, in Wasser schwer löslich. Ammoniaksalz: mit den Wasserdämpfen flüchtig; gibt keinen Niederschlag mit Kupfer-, Zink-, Mercuri-, Nickel- und Zinnsalzen.

Bei Oxydation von **Lutidin** entsteht keine Dicarbopyridensäure, sondern eine andere in Nadeln krystallisirende Säure.

Leucolin, Leucolinsäure. (J. Dewar [1].) Bei Oxydation von (iridolinhaltigem) Leucolin aus Steinkohlentheer mit SO^4H^2 und $K^2Mn^2O^8$ entsteht Leucolinsäure, $C^9H^9NO^3$. Farblose Blätter und Nadeln vom Schmp. 162 °. Verflüchtigt sich langsam schon bei 110 °. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, löslich in Alkohol und Aether. Die Salze sind löslich, ausgenommen die von Pb, Hg und Fe. Silbersalz bildet Nadeln. Beim Erhitzen für sich scheint die Säure ein Anhydrid zu bilden. Beim Erhitzen mit Natronkalk entstehen Anilin neben Pyrrol. Schmilzt man das Kaliumsalz mit übersch. KOH, so entsteht Salicylsäure. Bei Destillation der Lösung in Glycerin scheint auch Indol sich zu bilden.

Amidine aus Thiamiden. (A. Bernthsen [2].) Das Hyposulfit des **Phenylacetamimides** [3]) (Phenylacediamin's), $(C^8H^{10}N^2)^2\ H^2S^2O^3$, Schmp. 197—198 °, entsteht auch, wenn eine ammoniakalische Lösung von Phenylacetothiamid der Luft ausgesetzt wird. — Zur Darstellung erwies es sich zweckmässig, zu der Lösung von Benzylcyanid, durch welches sodann zwei Tage lang ein schwacher Strom von Schwefelwasserstoff geleitet wurde, oder von reinem Thiamid wässriges (25procentiges) Ammoniak hinzuzusetzen. — Das Salz ist in Aether und kaltem Alkohol sehr wenig, auch in heissem Alkohol und kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser leicht löslich. Monokline Nadeln oder Prismen. (Krystallbest. von G. vom Rath.) — Das zerfliessliche salzs. Salz des Phenylacetamimid's ist in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich, scheint ein in Prismen krystallisirendes Hydrat zu bilden; Platinsalz: Täfelchen von symmetrischer, länglich sechseckiger Form; in warmem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich. Wird die Lösung des salzs. Salzes anhaltend gekocht, so entsteht neben NH^4Cl, Phenylacetamid. — Acetat: Schmp. 195°5. Zersetzt sich ebenfalls beim Kochen. — Saures Sulfat: $C^8H^{10}N^2\ H^2SO^4$, weisse strahlig kryst. Masse, zerfliesslich, in Wasser und Alkohol sehr löslich, wird durch Aether gefällt. Liess sich in dicken anscheinend quadratischen Tafeln erhalten. — Nitrat: aus wässriger Lösung in gestreiften Blättern oder Nadeln erhalten, nicht zerfliesslich. — Neutrales Oxalat: $(C^8H^{10}N^2)^2\ C^2O^4H^2$; Prismen oder Nadeln (aus Wasser); anscheinend cubisch zuweilen aus Alkohol. In Aether und kaltem Alkohol schwer, auch in warmem Alkohol wenig, in Wasser leichter löslich. Saures Oxalat, in Alkohol und

---

1) R. Soc. Proc. **26,** 65. Compt. rend. **84,** 611.

2) Ann. Ch. **184,** 321.

3) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 284; 1876, 191.

Wasser leichter lösliche verfilzte Nadeln. — Die freie Base wird aus den Salzen durch Alkalien in Freiheit gesetzt; durch Wasser wird sie schon langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erwärmen zersetzt in Phenylacetamid und Ammoniak. Alkohol scheint ähnlich zu wirken. Aus Benzol krystallisirt die Base in kleinen weissen Nädelchen vom Schmp. 116—117°5. Sie krystallisirt auch in Blättchen; ist in Aether wenig, in Alkohol, Wasser und verdünnter Kalilauge leicht löslich. Zieht CO^2 an und löst sich in HCl unter Erwärmung. Kann nicht unzersetzt sublimirt werden. Gibt mit einer Reihe von Metallsalzen Niederschläge.

Lässt man auf ein Gemisch von Penylacetothiamid und Ammoniak Quecksilberoxyd oder Bleiacetat wirken, so findet Entschwefelung statt; beim Verdunsten wurde aber nur Phenylacetamid erhalten. — Entschwefelung mittelst Quecksilberchlorid bei Gegenwart von NH^3 in alkoholischer Lösung lieferte salzs. Phenylacetamimid. — Directe Synthese durch Erhitzen von Benzylcyanid mit Salmiak gelang nicht. Wendet man essigs. Ammoniak an, so entsteht Phenylacetamid.

Phenylacetmonophenylamimid, $C^6H^5{-}CH^2{-}C{\lesssim}^{N\cdot C^6H^5}_{NH^2}$. Das salzs. Salz lässt sich am besten durch Erhitzen von Phenylacetothiamid mit salzs. Anilin (am Rückflusskühler) oder von Benzylcyanid mit salzs. Anilin (auf 220—240°) erhalten. Die Base bildet Nädelchen, in Alkohol und Aether schwer löslich, in Wasser unlöslich; zersetzt sich beim Kochen der Lösung in verdünntem Alkohol in Phenylacetamid und Anilin. Sublimirt grossentheils unzersetzt; der Rest zerfällt in Anilin und Cyanid. Schmilzt bei 130—134°; die sublimirten Nadeln zeigen den Schmp. 128—129°. Die Salze (salzs. Salz, Platinsalz, Acetat, Nitrat, Oxalat) zeigen wenig Neigung zur Krystallisation. — Das unterschwefligsaure Salz (Nadeln, Schmp. 187—189°) entsteht, wenn man gemischte Lösungen von Phenylacetothiamid und Anilin an der Luft stehen lässt. Auch Entschweflung eines Gemenges von Thiamid und Anilin mittelst Jod liefert das Amimid.

Phenylacetmonotolylamimid, $C^6H^5{-}CH^2{-}C{\lesssim}^{N{-}C^6H^5}_{NH^2}$. Aus Benzylcyanid oder Phenylacetothiamid und salzs. Toluidin. Die Base krystallisirt in schief abgeschnittenen dicken Prismen oder länglichen Tafeln, anscheinend triklin, Schmp. 118 bis 119°. Unlöslich in Wasser, ausserordentlich löslich in Alkohol und Aether. Salzs. Salz: kleine Kryställchen, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich, durch Aether fällbar. Platinsalz: $(C^{15}H^{16}N^2HCl)^2PtCl^4$. Acetat: verhält sich dem salzs. Salz ähnlich. Ni-

trat: Nadeln, in Alkohol leicht löslich, durch Aether nicht fällbar, in reinem Aether wenig löslich. Saures Oxalat: Nädelchen, in Aether schwer, auch in Wasser wenig, in heissem Alkohol leicht löslich.

Benzenylmonophenylamimid ist in Wasser wenig, in Aether und Alkohol ungemein leicht löslich. Zerfällt bei Sublimation z. Th. in Benzonitril und Anilin. Die sublimirte Base bildet Nädelchen. Salzs. Salz: Syrup, mit Alkohol und Wasser mischbar, in Aether kaum löslich. Platinsalz: undeutlich krystallinisch, in Wasser und Aether wenig, in Alkohol mehr löslich. Nitrat: unausgebildete Kryställchen, in Alkohol sehr leicht, in Wasser leicht, in Aether weniger löslich. Sulfat und Acetat sind in Alkohol und Wasser sehr leicht, in Aether wenig löslich. Oxalat nicht hygroskopisch; concentrisch gruppirte Nadeln; die alkoholische Lösung wird durch Aether gefällt.

Benzenylmonotolylamimid, anscheinend trikline Tafeln. Salzs. Salz gleicht dem des Benzenylmonophenylamimids. Platinsalz: $(C^{14}H^{14}N^2\ HCl)^2PtCl^4$. Sulfat, dem der Monophenylverbindung ähnlich. Acetat: krystallisirbar. — **Benzenylditolylamimid.** Das salzs. und essigs. Salz sind in Alkohol leicht, in Wasser und Aether wenig löslich; ersteres bildet concentrisch gruppirte Prismen und Warzen.

Aethenylmonophenylamimid, $CH^3\text{—}C\begin{matrix}=NC^6H^5\\ -NH^2\end{matrix}$. Aus Acetonitril und salzs. Anilin bei 170°. Starke Base; farbloses Oel, unter 173° siedend (zerfällt dabei grossentheils). Oxals. Salz, $CH^3\text{—}C\equiv N^2H^2C^6H^5\ C^2O^4H^2$. Nadeln oder Blättchen, in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich; durch Zusatz von Aether abscheidbar. — Erhitzt man Acetonitril und salzs. Anilin auf 230—240°, so entsteht das von A. W. Hofmann bereits erhaltene **Aethenyldiphenylamimid.** — **Aethenylditolylamimid,** weisse concentrisch gruppirte Nadeln, Schmp. 121—121°5. Platinsalz: $(C^{16}H^{18}N^2\ HCl)^2PtCl^4$.

Trichloräthylidendiphenyldiamin [1]. Bildung siehe bei Cyanverbindungen.

Berzenylisodiphenylamidin, $C^6H^5\text{—}C\begin{matrix}=NH\\ -N(C^6H^5)^2\end{matrix}$ hat A. Bernthsen [2]) durch Erhitzen von Benzonitril mit Diphenylamin (180—200°) erhalten. Dicke glänzende Tafeln oder Prismen, sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, Schmp. 111,5—112°. Die al-

---

1) Wallach, Berl. Ber. 5, 251. 2) Berl. Ber. 10, 1235.

koholische Lösung reagirt basisch. Das salzs. Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Einsäurig. — Beim Erhitzen von Benzonitril und Diphenylamin auf höhere Temperaturen entsteht eine Base $C^{19}H^{13}N$ vom Schmp. 182—183°. Gelbliche Prismen oder Tafeln. in Wasser unlöslich, in Benzol besonders in der Wärme löslich. Besitzt neutrale Reaction.

Hydroxylamin. W. Lossen[1]) hat durch Untersuchung der **trisubstituirten Hydroxylamine** nachgewiesen, dass jedes einzelne Wasserstoffatom des Hydroxylamins sich verschieden von den beiden andern verhält.

Es wurden dargestellt:

(α, β, γ) Benzanisbenzhydroxylamin: $N(C^7\overset{1}{H}{}^5O)(C^8\overset{2}{H}{}^7O^2)(C^7\overset{3}{H}{}^5O)O$

(α, β) Dibenzanishydroxylamin: $N(C^7\overset{1}{H}{}^5O)(C^7\overset{2}{H}{}^5O)(C^8\overset{3}{H}{}^7O^2)O$

(α, β) Anisdibenzhydroxylamin: $N(C^8\overset{1}{H}{}^7O^2)(C^7\overset{2}{H}{}^5O)(C^7\overset{3}{H}{}^5O)O$

und:

(α, β) Anisdibenzanishydroxylamin: $N(C^8\overset{1}{H}{}^7O^2)(C^7\overset{2}{H}{}^5O)(C^8\overset{3}{H}{}^7O^2)O$

Dianisbenzhydroxylamin: $N(C^8\overset{1}{H}{}^7O^2)(C^8\overset{2}{H}{}^7O^2)(C^7\overset{3}{H}{}^5O)O$

(α, β) Benzdianishydroxylamin: $N(C^7\overset{1}{H}{}^5O)(C^8\overset{2}{H}{}^7O^2)(C^8\overset{3}{H}{}^7O^2)O$

und wurde nachgewiesen, dass in beiden Gruppen von je drei gleich zusammengesetzten Verbindungen jede einzelne verschieden von den beiden andern ist. Fünf der sechs Verbindungen sind wie das Tribenzhydroxylamin polymorph.

Die Darstellung geschah so, dass je Chlorbenzoyl oder Chloranisyl auf das Silbersalz einer Dihydroxamsäure einwirkte. — Die Untersuchung des chemischen Verhaltens hat sich erstreckt auf die unter der Einwirkung von Salzsäure, von Kalilauge und durch Erhitzen entstehenden Umsetzungsproducte. Jedoch konnten nicht jedes mal alle 3 Umsetzungen an derselben Modification studirt werden.

Bezüglich Beschreibung der einzelnen Verbindungen selbst und der Versuche sei auf die ausführliche Abhandlung verwiesen. — Bei gemässigter Zersetzung mit Salzsäure tritt jedes mal dasjenige Säureradical aus, welches zuletzt in das Hydroxylaminmolecul eingeführt worden ist, so dass diejenige Dihydroxamsäure zurückgebildet wird, aus deren Silbersalz die Triverbindung dargestellt war. Die Einw. von Salzsäure führt fast immer entweder zum Austritt von nur einem Säureradical oder aber zum Austritt aller drei Säureradicale. — Aus 5 Verbindungen tritt bei Einwirkung von Kali-

1) Ann. Ch. **186**, 1.

lauge vorzugsweise oder ausschliesslich Benzoyl aus; unter allen ist nur eine einzige, aus welcher ausschliesslich Anisyl austritt. Diese ist Benzdianishydroxylamin. Dies zeigt deutlich, dass bei Einwirkung von Kalilauge dasjenige Säureradical, welches Wasserstoffatom 1 vertritt, nicht ausgeschieden wird. Benzhydroxamsäure und Anishydroxamsäure zeigen Alkalien gegenüber eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Die Monohydroxamsäure, welche durch die unter dem Einflusse von Alkalien erfolgende Elimination zweier Säureradicale entsteht, enthält immer dasjenige Säureradical, welches zuerst in das Molecül eingeführt war. Aus allen Verbindungen, in welchen entweder Wasserstoffatom 2 oder 3 durch Benzoyl ersetzt ist, tritt ausschliesslich oder vorzugsweise Benzoyl aus. — Die Zersetzung beim Erhitzen verläuft nicht glatt. Bezüglich der theoretischen Betrachtungen ist die Abhandlung zu vergleichen.

Krystallbeschreibung der trisubstituirten Hydroxylamine. C. Klein und Ch. Trechmann [1]).

Phenylhydrazin. (E. Fischer [2])). Die aus Phenylhydrazin und Bromäthyl [3]) entstehende Verbindung $C^6H^5_N^2H^2C^2H^5 \cdot C^2H^5Br$ bildet sich ebenfalls bei der Einwirkung Bromäthyl auf Aethylphenylhydrazin. — Mit Furfurol liefert das Phenylhydrazin einen in schwach gelb gefärbten Blättchen krystallisirenden Körper $C^6H^5_N^2H{=}C^5H^8O$. Schmilzt bei 96°, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in Ligroïn. Wird durch Säuren in Furfurol und Hydrazinbase gespalten. — Mit Cyan vereinigt sich das Phenylhydrazin zu einem Körper $C^6H^5_N^2H^3(CN)^2$. Monosymmetrische Krystalle mit gebogenen Flächen; leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser. Beginnt bei 160° sich zu bräunen und schmilzt unter Zersetzung. Löst sich in Säuren und wird durch Basen unverändert gefällt. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure wird sie theilweise, beim Erhitzen mit Wasser auf 160° vollständig zersetzt, wobei ein in Nadeln krystallisirender Körper entsteht. — Beim Erhitzen mit Schwefel entstehen H^2S, NH^3, C^6H^6, N^2, $C^6H^5NH^2$ und in geringer Menge Thiophenol, Benzolsulfid und Benzoldisulfid. — Mit salpeters. oder schwefels. Diazobenzol setzt sich das Phenylhydrazin in Diazobenzolimid und Anilin um. — Jod führt das Hydrazin ebenfalls in Diazobenzolimid und Anilin über. — Erhitzt man ein Gemenge von 1 Mol. Kaliumpyrosulfat und 2 Mol. Phenylhydrazin, so erhält man (neben schwefels. Kalium und schwefels. Phenylhydrazin) das phenyl-

1) Ann. Ch. Ph. 185, 75.
2) Berl. Ber. 10, 1331.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 238.

hydrazinsulfons. Kalium. Aus diesem Salz wurde durch Oxydation mit chroms. Kalium in saurer Lösung das diazobenzolsulfons. Kalium erhalten. — Auf die Betrachtungen über Constitution der Hydrazine und Diazokörper sei verwiesen.

Erhitzt man nach A. Broglie [1]) **Phosphenylchlorid** im Rohr auf 280°, so spaltet es sich in Phosphorchlorür und Diphenylphosphorchlorür (s. u.). — Um das Phosphenylchlorid von freiem Phosphor zu reinigen, erhitzt man vor der Destillation auf 180—200°; der Phosphor wird dann amorph.

Das **Diphenylphosphorchlorür** (s. o.), $(C^6H^5)^2PCl$, erhielt A. Michaelis [2]) durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Phosphenylchlorid. Farblose, sehr dicke Flüssigkeit, die von Wasser nur wenig verändert wird und gegen 300° destillirt. An der Luft geht es in Diphenylphosphinsäure über. Mit Chlor vereinigt es sich zu einem Trichlorid, $(C^6H^5)^2PCl^3$, das erst von heissem Wasser vollständig zersetzt wird. — Die **Diphenylphosphinsäure** [3]) wird am einfachsten durch Oxydation des Diphenylphosphinchlorürs mit Salpetersäure erhalten. Sie ist in heisser conc. NO^3H leicht löslich. Schmp. 190°.

Phosphenylbromide. (H. Köhler [4])).

Phosphenylsulfochlorid. (H. Köhler [5])).

Bei Einw. von Schwefelwasserstoff auf Phosphenylchlorid entstehen nach H. Köhler und A. Michaelis [6]): HCl, Schwefelphosphor, **Isophosphenylsulfid** $(C^6H^5PS)^2$, wohl $(C^6H^5)^2{=}P{-}S{-}P{=}S$, und eine dem Phosphorpentasulfid entsprechende Verbindung $(C^5H^5)^4P^2S^3$. — Das Isophosphenylsulfid ist ein dickes, gelbes Oel, in Aether löslich. Bildet bei Oxydation mit Salpetersäure PO^4H^3, SO^4H^2 und Diphenylphosphinsäure. — Das zweite Sulfid krystallisirt aus Aether in weissen Nadeln von schwachem Geruch, liefert ebenfalls Diphenylphosphinsäure. Schmilzt bei 192—193°.

Methylphosphenylchlorid, $C^6H^5P(CH^3)Cl$, entsteht nach H. Köhler und A. Michaelis [7]) bei Einw. von Phosphenylchlorid auf Dimethylphenylphosphin. Gelbe krystallinische Masse, in Aether unlöslich; Geruch an Phosphenylchlorid erinnernd. Schmp. 160°. Raucht kaum an der Luft, zersetzt sich langsam mit Wasser. Chlor wirkt unter Feuererscheinung ein; es scheint dabei ein kryst. Trichlorid zu entstehen.

1) Berl. Ber. **10**, 628.
2) Berl. Ber. **10**, 627.
3) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 183.
4) Inauguraldiss. Tübingen. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 195.
5) l. c.; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 194.
6) Berl. Ber. **10**, 815. Inauguraldiss. H. K.'s Tübingen 1877.
7) Berl. Ber. **10**, 814. Inaug. Diss. K's. Tübingen. p. 65.

Phosphenyläther. H. Köhler und A. Michaelis [1]). Löst man Phosphenylchlorid in Alkohol, so entsteht phosphenylige Säure vielleicht neben etwas saurem Aether. — Der neutrale Aether $C^6H^5P(OC^2H^5)^2$ entsteht durch Einwirkung von Phosphenylchlorid auf Natriumäthylat. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von furchtbarem Geruch. Sdp. 235°. Sp. G. 1,032 bei 16°. In Wasser ist der Aether nicht löslich, wird aber allmählig davon zersetzt. Bringt man ihn mit etwas Wasser über SO^4H^2, so erhält man den sauren Aether, $C^6H^5P\langle^{OH}_{OC^2H^5}$, eine dicke Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Er bildet mit Wasser ein sehr unbeständiges Hydrat, eine weisse schuppige Krystallmasse. Mit mehr Wasser liefert er phosphenylige Säure. In Aether ist er leicht löslich.

Substituirte Phosphenylsäuren. A. Michaelis und E. Benzinger [2]). — Bei Einw. von Natriumamalgam auf Nitrophosphenylsäure wurde amidophosphenyls. Natrium erhalten. $C^6H^4(NH^2)PO^3Na^2 + 3H^2O$. Weisse Prismen, allmählig verwitternd. — Das Natriumsalz der salpeters. Diazophosphenylsäure ist $C^6H^4N^3O^3PO^3Na^2 + 2H^2O$. Gelbe Nadeln, in Wasser leicht löslich, in Alkohol fast unlöslich. Bleisalz, $C^6H^4N^3O^3PO^3Pb$, gelber, pulveriger Niederschlag.

Phenylphosphiu; Phosphobenzol (Diphosphenyl). H. Köhler und A. Michaelis [3]). Bei Darstellung des Phenylphosphin's durch Einw. von Alkohol auf jodwasserst. Phosphenyljodür wird ein grosser Theil des Jodürs nach der Gleichung

$$C^6H^5PJ^2\ HJ + 3C^2H^5OH = C^6H^5\text{-}PO^2H^2 + H^2O + 3C^2H^5J$$

in phosphenylige Säure übergeführt. — Die Darstellung des Phenylphosphins aus phosphenyliger Säure [4]) ist sehr zu empfehlen. Die Säure (aus Phosphenylchlorid mit Alkohol erhalten; s. oben) zerfällt bei der Destillation in Phosphenylsäure und Phenylphosphin, erstere zerfällt weiter in Wasser und Pyrophosphenylsäure, Benzol und Metaphosphorsäure. Das Phenylphosphin ist eine farblose, bei 160—161° siedende Flüssigkeit. Sp. G. 1,001 bei 15°. Oxydirt sich sehr schnell an der Luft. Ist in conc. Säuren fast unlöslich. Warme conc. Salpetersäure oxydirt unter Feuererscheinung. — Phenylphosphoniumjodid krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmp. 138°. In conc. HCl löst sich Phenylphosphin wenig; mit $PtCl^4$ entsteht das

1) Berl. Ber. **10,** 816. Inaug. Diss. K's. Tübingen.

2) Ann. Ch. **188,** 275. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 185; 1876, 195.

3) Berl. Ber. **10,** 807. Inaug. Diss. K's. Tübingen. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1874, 245.

4) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1874, 248.

Phenylphosphoniumplatinchlorid $(C^6H^5PH^3Cl)^2 \cdot PtCl^4$. Gelbe, in Wasser fast unlösliche Krystalle, beim Erhitzen zusammenfliessend. — Das durch Aufnahme von Sauerstoff entstehende »Phenylphosphinoxyd« ist phosphenylige Säure. — Bei Einwirkung von Schwefel auf Phenylphosphin, die bei höherer Temperatur unter Feuerentwicklung erfolgt, entsteht neben dem Phenylphosphinsulfid, $C^6H^5PH^2S$, noch eine Verbindung $(C^6H^5P)^3S$. Das Phenylphosphinsulfid bildet eine dicke Flüssigkeit, die von Wasser kaum verändert wird, in Alkohol und Aether sich leicht löst und einen unangenehmen, an $C^6H^5PH^2$ und H^2S erinnernden Geruch besitzt. Bei längerem Erhitzen spaltet es sich allmählig in Isophosphenylsulfid, Phenylphosphin und Schwefelwasserstoff. — Die krystallinische Verbindung ist in Aether unlöslich und schmilzt bei 138°.

Phosphenylchlorid wirkt schon in der Kälte unter Salzsäureentwicklung auf Phenylphosphin ein, indem ganz glatt Phosphobenzol (Diphosphenyl): $C^6H^5\text{-}P{=}P\text{-}C^6H^5$ entsteht. Schwach gelbes amorphes Pulver, in heissem Wasser, Alkohol und Aether nicht löslich, in heissem Benzol leicht löslich. Schmp. 149 bis 150°. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, geht es in eine Diphenylverbindung über. Es ist nicht unzersetzt destillirbar. An der Luft oxydirt es sich zu Diphosphenyloxyd (Oxydphosphobenzol, Phosphoxybenzol) $(C^6H^5P)^2O$. — Phosphobenzol wird durch Chlor in Phosphenylchlorid übergeführt, Oxyphosphobenzol in Phosphenylchlorid und Phosphenyloxychlorid. Verdünnte Salpetersäure oxydirt das Phosphobenzol zu phosphenyliger Säure, concentrirte zu Phosphenylsäure. Bei Einwirkung von conc. Salzsäure entsteht Phenylphosphin und phosphenylige Säure. Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht, concentrirte löst unter Entwicklung von schwefliger Säure. Von Zink und SO^4H^2 wird es nicht zu Phenylphosphin reducirt.

Aromatische Arsenverbindungen. (A. Michaelis [1])). Das Phenylarsentetrachlorid erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur allmählig, rasch bei 0° zu breiten gelben Nadeln, die bei 45° schmelzen. An feuchter Luft zersetzt es sich; zuerst entsteht Phenylarsenoxychlorid (s. u.), dann Monophenylarsinsäure. Phenylarsentetrachlorid wirkt auf organische Säuren chlorirend, z. B. $C^6H^5AsCl^4 + C^2H^4O^2 = C^6H^5AsCl^2 + C^2H^3ClO^2 + HCl$. Es geht dabei also in Phenylarsenchlorür über. Auf schweflige Säure wirkt es nicht. Beim Erhitzen im offenen Rohr

1) Berl. Ber. **10,** 622. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 187; 1876, 197.

dissociirt das Tetrachlorid zu Chlorür und Chlor. Im geschlossenen Rohr zerfällt es bei 150° in Arsenchlorür und Monochlorbenzol. Bei Einw. von Brom entsteht Paradibrombenzol (Schmp. 89°), $AsCl^2Br$ und BrH. — Phenylarsenoxyd, C^6H^5AsO, entsteht bei Einwirkung einer Lösung von kohlens. Natrium auf Phenylarsenchlorür. Krystallinische Krusten, in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in kaltem Benzol. Schmp. 119—120°. Geruch an Anis erinnernd; reizt beim Erwärmen die Schleimhäute. Wird durch Salzsäure wieder in Chlorür übergeführt. Ist in Ammoniak kaum, leicht in Natronlauge löslich. Es entsteht wohl $C^6H^5AsO^2Na^2$. Durch Säuren wird daraus das Oxyd wieder gefällt. Beim Erhitzen über den Schmelzp. scheint das Oxyd in As^2O^3 und Triphenylarsin (kryst.) zu zerfallen. — Phenylarsenoxychlorid $C^6H^5AsOCl^2$, entsteht bei Zersetzung des Tetrachlorids mit der berechneten Menge Wasser. Man erhält es leicht und rein durch Einw. von Chlor auf das Phenylarsenoxyd. Weisse kryst. Substanz, raucht schwach an der Luft und geht in Phenylarsinsäure über. Schmilzt gegen 100°. Bei 120° (im Rohr) zerfällt es in AsOCl und Monochlorbenzol. — Phenylarsenchlorür nimmt keinen Sauerstoff auf. — Brom wirkt auf das Phenylarsenoxyd sehr heftig; es entstehen Phenylarsenoxybromid, $C^6H^5AsOBr^2$, Monobrombenzol und AsOBr. — Phenylarsenbromür, $C^6H^5AsBr^2$, entsteht durch Erwärmen des Phenylarsenoxyds mit Bromwasserstoff. Farblose oder schwach gelbe Flüssigkeit von schwachem Geruch, die bei 285° nicht ganz unzersetzt siedet. Wird von Wasser nicht verändert. Sp. G. 2,0983 bei 15°. Brom spaltet in Monobrombenzol und $AsBr^3$. — Mit Zinkäthyl setzt sich das Phenylarsenchlorür in Diäthylphenylarsin um, $C^6H^5As(C^2H^5)^2$. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von unangenehmem, schwachem Geruch. Sdp. 240°. Wird von conc. Salzsäure nicht gelöst. Chlor bildet kryst. Diäthylphenylarsinchlorid $C^6H^5As(C^2H^5)^2Cl^2$. Jodäthyl verbindet sich in der Kälte nicht, bei 100° entsteht Triäthylphenylarsoniumjodid, $C^6H^5As(C^2H^5)^3J$, in Wasser sehr leicht löslich, in derben Nadeln krystallisirend. — Monophenylarsinsäure geht bei 140° in das Monophenylarsinsäureanhydrid, $C^6H^5AsO^2$, über. Weisses, amorphes Pulver, das sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen unter Kohleabscheidung zersetzt. Nimmt an der Luft kein Wasser auf; geht aber beim Lösen in Monophenylarsinsäure über. Scheint durch nascirenden Wasserstoff reducirt zu werden.

Triäthylmethylstibinjodür besitzt nach J. A. Le Bel [1]) kein Drehungsvermögen, wenn es mit reinem, amylfreiem Aethyljodid dargestellt ist.

Amide, Amidosäuren.

Dichloracetamid, Bildung s. pag. 255 bei Chloralcyanhydrat.

Tribromacetamid, $CBr^3 \cdot CONH^2$, entsteht in glatter Reaction neben CBr^3H nach H. Weidel und M. Gruber [2]) aus Hexabromaceton (s. d.), wenn man trockenes NH^3 durch eine Röhre über die in einem Schiffchen befindliche Substanz leitet. Nach Beendigung der Reaction erwärmt man zur Entfernung des gleichzeitig gebildeten CBr^3H bis das Tribromacetamid sich zu verflüchtigen beginnt. Die nach dem Erkalten erhaltene gelblich-weisse, strahlig krystallinische Masse, wird unter Zusatz von Thierkohle in Alkohol oder in viel Wasser gelöst. Nach dem Abfiltriren krystallisiren allmählig weisse der Benzoësäure ähnliche Blättchen. Das Tribromacetamid schmilzt unter kochendem Wasser und löst sich in demselben ziemlich schwierig auf. Es ist in kaltem CCl^3H, C^6H^6, CS^2 schwer, in der Siedhitze jedoch darin leicht löslich, ebenso in Alkohol und Aether. Aus Benzol kann man es in grossen Krystallen erhalten, die dem prismatischen System angehören. Das Tribromacetamid hat anfänglich einen süssen Geschmack, erzeugt jedoch nach einiger Zeit auf der Zunge ein heftiges Brennen. Seine Lösungen sind neutral. Es verbindet sich weder mit Säuren noch mit Basen und schmilzt bei 119—121°. Es lässt sich nicht unzersetzt destilliren, in einem indifferenten Gasstrom ist es aber unzersetzt flüchtig. Beim Kochen mit Alkalien wird es in CBr^3H, NH^3 und CO^2 zerlegt; beim Kochen mit SO^4H^2 entstehen Tribromessigsäure und Ammoniumsulfat.

Trichlormilchsäureamid, $CCl^3_CHOH_CONH^2$, erhielten A. Pinner und Fr. Fuchs [3]) beim allmähligem Vermischen einer Lösung von Chloralcyanhydrat in Eisessig mit conc. Schwefelsäure, mehrstündiges Stehenlassen der dicken Flüssigkeit, Eingiessen derselben in Wasser, Ausschütteln dieses mit Aether und Verdunsten des Letzteren. Krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, unlöslich in Petroleum-

---

1) Bull. soc. chim. **27**, 444. Vgl. Friedländer, J. pr. Ch. **70**, 449.

2) Wien. Ber. **75**, II. 875. Berl. Ber. **10**, 1148.

3) Berl. Ber. **10**, 1060.

äther, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Schmp. 95 bis 96°.

Acetyltrichlormilchsäureamid, $CCl^3\text{-}CH\langle{}^{OC^2H^3O}_{CONH^2}$, erhielten dieselben Autoren aus Chloralacetylcyanid (siehe Cyanverbindungen pag. 255) und conc. Schwefelsäure. Weisse Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, unlöslich in Petroleumäther, in kaltem Wasser schwer in heissem leicht löslich zu saurer Flüssigkeit. Schmp. 94 bis 95°. Nicht sublimirbar und nicht destillirbar.

Succinimid (nach E. Kiesielinski [1])) gab bei Einwirkung von Brom (bei 130—135°) neben Bibromsuccinimid Bromfumarimid, vielleicht auch Bromsuccinimid. — Bibromsuccinimid, $C^4H^3Br^2NO^2$, in heissem Wasser unlöslich, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, anscheinend rhombischen Säulen vom Schmp. 225°. In Aether und Eisessig schwer, in warmem Weingeist leicht löslich. — Bromfumarimid, $C^4H^2BrNO^2$, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Tafeln; aus Alkohol wird es als undeutlich kryst. Pulver vom Schmp. 150—152° erhalten. Ist in Aether, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff schwer löslich. Bei Einwirkung von Ammoniak in der Kälte auf die alkoholische Lösung entsteht Bromfumaramid $C^4H^5BrN^2O^2$. Farblose, säulenförmige Krystalle vom Schmp. 168—175°. In Wasser ziemlich schwer löslich, in absolutem Alkohol äusserst wenig, in Aether gar nicht löslich. Ziemlich leicht löslich in 75%igem Weingeist. — Das Bromsuccinimid, welches zwischen 105—120° zu schmelzen scheint, ist wohl durch Wasser grösstentheils in Fumarsäure (neben NH^4Br) umgewandelt worden. Diese Säure wurde wenigstens in verhältnissmässig grosser Menge aus der Mutterlauge gewonnen.

Methyl- und Aethylsuccinimid (N. Menschuetkin [2])).

Ueber die Darstellungsmethoden des **Phenylacetamid's** $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}NH^2$ berichtet A. Bernthsen [3]). Das Amid bildet lange weisse Blätter oder Tafeln, Schmp. 155—156°; in Wasser und Aether wenig, in Alkohol leichter löslich. Es entsteht bei Einw. von Wasser auf Benzylcyanid und von Ammoniak auf Phenylacetothiamid [4]). — Wird es mit Aldehyd übergossen, so tritt keine Veränderung ein; setzt man 2—3 Tropfen conc. HCl zu, so entsteht Aethylidenphenylacetamid; $CH^3\text{-}CH(NH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5)^2$. Dieses ist in heissem Wasser und in Aether wenig, in kochendem Alkohol etwas

1) Wien. Ber. **74,** II. 561.

2) Mel. ph. ch. **9,** 571; Jahresber. f. r. Ch. 1876, 200.

3) Ann. Ch. **184,** 316.

4) vgl. Thiamide pag. 252 dies. Ber.

leichter löslich und krystallisirt in weissen, verfilzten Nadeln. Schmp. 227—228°. Beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure zerfällt die Verbindung in Aldehyd und Phenylessigäther. — Verdünnte Natronlauge wirkt nicht ein. — Phenäthylamin [1]) liess sich aus dem Phenylacetamid durch Reduction nicht erhalten.

Im Anschluss an die Untersuchungen von E. Hepp und G. Spiess über welche früher berichtet worden war [2]) hat jetzt E. Hepp [3]) folgende Verbindungen dargestellt: **Methylendiphenylacetamid,** $CH^2\langle{}^{NH_CO_CH^2_C^6H^5}_{NH_CO_CH^2_C^6H^5}$; ein Gemisch von 1 Mol. Methylal (1 Thl.) und zwei Mol. Benzylcyanid (3 Thle.) wird zuerst mit einem Gemenge von gleichen Volumen Eisessig und conc. Schwefelsäure, später mit conc. Schwefelsäure allein unter stetem Umrühren so lange erhitzt, bis es sich nicht mehr erwärmt und dann nach zwei- bis dreistündigem Stehen in Wasser gegossen. Es scheidet sich ein weisses, krystallinisches Pulver aus, das mit Ammoniak gewaschen und einmal aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Die Substanz bildet kleine, weisse Nadeln; Schmp. 205°. In Wasser beinahe ganz unlöslich, ebenfalls schwer löslich in Aether und in Ligroin, leichter in CS^2, Alkohol oder Eisessig. Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure oder mit alkohol. Kali Alphatoluylsäure. Verd. Schwefelsäure greift sie beim Kochen nicht an, bei Zusatz von Braunstein aber findet Gasentwicklung statt und es bildet sich Alphatoluylamid, $C^6H^5_CH^2_CONH^2$. **Trichloräthylidendiphenylacetamid,** $CCl^3_CH\langle{}^{NH_CO_CH^2_C^6H^5}_{NH_CO_CH^2_C^6H^5}$, in analoger Weise aus Chloral, Benzylcyanid und Schwefelsäure entstehend, bildet Nadeln, die unzersetzt sublimiren. **Trichloräthylidendiacetamid,** $CHCl^2_CH\langle{}^{NH_CO_CH^3}_{NH_CO_CH^3}$, aus Aetonitril und Chloral bildet prachtvolle, seideglänzende Nadeln, die unzersetzt sublimiren. A. Pinner und Fr. Klein [4]) glauben, dass diese Verbindung anders constituirt seien und dass sie Imide nach dem folgenden Typus zusammengesetzt sind:

$$\begin{matrix} CH^3_C{=}NH & & \\ \quad \diagdown O & & \\ & \rangle CH_CH^3. & \\ \quad \diagup O & & \\ CH^3_C{=}NH & & \end{matrix}$$

Amidosäuren. F. Hofmeister [5]) hat die Reactionen verschiedener Amidosäuren eingehend studirt. Er stellt zunächst

1) vgl. Thiamide pag. 252 dies. Ber.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 272.
3) Berl. Ber. **10,** 1649.
4) Berl. Ber. **10,** 1897.
5) Ann. Ch. **189,** 6. Wien. Ber. **75,** II. 469.

in einer Tabelle zusammen das Verhalten von Glycocoll, Sarkosin, Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Asparagin, Taurin, Acetamid, Harnstoff, Kreatin und Kreatinin zu Fe^2Cl^6, $CuCl^2$ und $CuSO^4$, $Hg^2(NO^3)^2$, $HgCl^2$, $Hg(NO^3)^2$. — Von den Kupfersalzen beschreibt er: Leucinkupfer. Trägt man in eine gesättigte Lösung reinen Leucin's Kupferhydroxyd, so erhält man eine hellblaue Lösung neben zarten Krystallschüppchen. Das aus dem heissen Wasser auskrystallisirte Salz ist $(C^6H^{12}NO^2)^2Cu$, stellt blassblaue, glänzende Krystallschüppchen, mikrosk. rhombische Tafeln, dar. Löst sich in 3045 Th. kalten und 1460 Th. siedenden Wassers. — Asparagins. Kupfer, $C^4H^5CuNO^4 + 4\frac{1}{2}H^2O$, lockere Krystallmasse, mikrosk. Gewirre tyrosinähnlicher, zu Kugeln und Garben gruppirter feinster Nadeln. Löst sich in 2870 Th. kalten und 234 Th. kochenden Wassers. Ist in kochender verdünnter Essigsäure leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten reichlich aus. — Glutamins. Kupfer wurde nur als $C^5H^7CuNO^4 + 2\frac{1}{2}H^2O$ erhalten. Löst sich in circa 3400 Th. kalten und 400 Th. siedenden Wassers. Ist bei Anwesenheit von Säuren leichter löslich. — Tyrosinkupfer, $(C^9H^{10}NO^3)^2Cu$, kleine glänzende Nadeln von dunkelblauer Farbe, mikrosk. scharfkantige, flache, an den Enden unter rechtem Winkel abgestutzte Prismen. Löst sich in 1230 kaltem und 240 Th. siedenden Wassers. Beim Eindampfen zersetzt es sich unter Abscheidung von CuO. In Säuren ist es unter Zersetzung löslich. — H. gibt Bemerkungen zur Reindarstellung dieser Amidosäuren und bespricht den Nachweis derselben, besonders den Umstand, dass in gewissen Flüssigkeiten die Bildung der Kupfersalze völlig ausbleibt, oder dass ihre Löslichkeitsverhältnisse eine wesentliche Aenderung erfahren. — Den weiteren Mittheilungen über das Lösungsvermögen der Amidosäuren für Kupferoxyd in alkalischer Flüssigkeit entnehmen wir nur, dass Glycocoll, Sarkosin, Leucin, Glutaminsäure und Tyrosin auf je 1 Mol. ½ Mol. CuO lösen, dagegen Asparaginsäure und Asparagin 1 Mol. CuO.

Phenylglycocoll. (P. Schwebel[1].) Entsteht aus Anilin (2 Mol.) und Monochloressigsäure (1 Mol.) erst beim Erwärmen (in Wasser). Löst weder Silber- noch Quecksilberoxyd, wohl aber Kupferoxydhydrat mit tiefgrüner Farbe; aus der Lösung krystallisirt ein Kupfersalz in dunkelgrünen Blättchen. — Gibt Verbindungen mit Quecksilberchlorid und Zinkchlorür, pulverige, weisse Niederschläge, die beim Kochen der Lösungen ausfallen.

---

1) Berl. Ber. **10**, 2046. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 192.

Beim Erhitzen von Phenylglycocoll auf 140—150° entsteht nach P. J. Meyer[1]) der Körper $\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CO \end{matrix}\!\!>\! N(C^6H^5)$. Weisse Nädelchen vom Schmp. 263°; selbst in heissem Alkohol und Aether nur schwer löslich, unlöslich in Wasser; neutral.

p-Tolylglycocoll. (J. Schwebel[2]).) Entsteht analog der Phenylverbindung. Feine farblose oder strohgelbe Nadeln, die bei 166—168° unter Zersetzung schmelzen, in heissem Wasser löslich. Gibt mit Kupfersulfat grüne Färbung; in conc. HCl gelöst, gibt es mit Platinchlorid einen krystallinischen gelben Niederschlag. Quecksilberchlorid und Zinkchlorür geben beim Kochen Niederschläge.

Nach E. Schulze und J. Barbieri[3]) ist in den Kürbiskeimlingen **Glutaminsäure,** als Amid, wahrscheinlich Glutamin enthalten. Dasselbe gibt v. Gorup-Besanez[4]) von den Wickenkeimlingen an.

Asparagin ist nach L. Portes[5]) in den süssen Mandeln enthalten.

Verhalten des Asparagins und der Bernsteinsäure im Organismus (von Longo[6]).) Werden vollständig zerlegt. Dasselbe fand E. Baumann[7]).

Bei Einwirkung von Kaliumcyanat auf **Asparagin** erhielt J. Guareschi[8]) die **Amidosuccinursäure,** $NH^2\text{-}CO\text{-}CH\begin{matrix} \diagup NH\text{-}CONH^2 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$. Krystallisirt in farblosen Prismen, ist in Aether und Alkohol fast unlöslich. 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 5,4 Thle.; die Lösung reagirt sauer. Schmilzt bei 137—138°, wobei ein Theil in das Amidomalylureïd (Malylureïdsäureamid),

$$NH^2\text{-}CO\text{-}CH\begin{matrix} \diagup NH\text{-}CONH \\ \diagdown CO\text{———} \end{matrix}$$

übergeht. Die Malylureïdsäure $HO\text{-}CO\text{-}CH\begin{matrix} \diagup NH\text{-}CO\text{-}NH \\ \diagdown CO\text{———} \end{matrix}$ entsteht bei Einwirkung von HCl auf die Amidosuccinursäure. — G. bespricht auch die Einwirkung von Thioharnstoff auf Asparagin.

Leucin. Amidovaleriansäure. Nach M. Nencki[9]) entsteht

1) Berl. Ber. **10,** 1967. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 192.
2) Berl. Ber. **10,** 2047. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 193.
3) Berl. Ber. **10,** 199.
4) Berl. Ber. **10,** 780.
5) Ann. chim. phys. [5] **10,** 430.
6) Z. phys. Ch. **1,** 213.
7) Anmerkung zu voriger Abhandlung.
8) Gaz. ch. it. **7,** 404. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 224; 1876, 200. — Jahresb. 1875, 222 letzte Zeile v. u. ist $C^5H^7N^3O^3$ zu lesen.
9) J. pr. Ch. **15,** 390.

bei Fäulniss des Drüseneiweisses neben dem gewöhnlichen noch ein isomeres Leucin. Dasselbe besitzt schwachen, aber deutlich süssen Geschmack und löst sich bei 14°5 erst in 43,6 Thln. Wasser. Sonst stimmt es in den Eigenschaften mit dem gewöhnlichen Leucin überein. Die gleichfalls erhaltene Amidovaleriansäure stimmte mit der früher von Gorup-Besanez beschriebenen überein. Dagegen scheint bei Fäulniss von Eiereiweiss [1]) eine isomere Amidovaleriansäure zu entstehen, die in sechsseitigen Tafeln krystallisirt.

Tatronaminsäure (N. Menschutkin [2])).

Taurin, Verhalten im Organismus der Vögel. C. O. Cech [3]).

Cystin. (A. Niemann [4]). Bei einem Fall von Cystinurie wurden mit dem Harne constant mehr oder weniger Cystinblättchen abgeschieden. — Es wurde ausser der Menge des Cystin's auch die der Schwefelsäure und öfters auch die der Harnsäure und des Harnstoffs bestimmt. — Es ergab sich regelmässig, dass Cystin und Schwefelsäure stets in correspondirender Menge vorhanden sind, also nicht variirend auftreten. Auffallend ist ferner die verminderte Quantität der Harnsäure.

Chloroxaläthylin. (O. Wallach und F. Oppenheim [5]). Löst man in Petroleumäther und lässt Natrium einwirken, so entsteht Dioxaläthylin, $C^{12}H^{18}N^4$. Dicke Flüssigkeit, über 300° destillirend. Platinsalz, $(C^{12}H^{18}N^4 \cdot 2HCl)PtCl^4$, amorpher, sehr schwer löslicher Niederschlag. — Bringt man in eine Lösung von Chloroxaläthylin in CS^2 oder $CHCl^3$ Brom, so findet heftige Absorption statt. Es hinterbleibt beim Verdunsten ein Gemenge zweier Bromide, die durch Krystallisation aus warmem Chloroform getrennt werden. Das schwer lösliche Tetrabromid, $C^6H^8ClBrN^2 \cdot Br^2 \cdot HBr$ krystallisirt in feinen rothen Nadeln vom Schmp. 112°5 bis 113°5. Das leichter lösliche Tribromid, $C^6H^8ClBrN^2 \cdot Br^2$, bildet grosse monosymmetrische Krystalle von hochrother Farbe. (Krystallbest. von Bodewig.) Beide sind löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser, werden aber von heissem Wasser unter Bromabspaltung gelöst; auch von kalten alkalischen Lösungen werden sie aufgenommen. (Ueber die Bestimmung des verschieden gebundenen Brom's und des Chlor's ist die Abhandlung zu vergleichen.) Bei einigen Darstellungen wurde noch ein anderes Bromid beobachtet, wohl $C^6H^9ClN^2 \cdot Br^2$. — Das Tribromid geht durch Aufnahme von

1) Vgl. Jeanneret, J. pr. Ch. **15,** 369.

2) Mel. ph. ch. **9,** 561; Jahresber. f. r. Ch. 1876, 220.

3) Berl. Ber. **10,** 1461.

4) Ann. Ch. **187,** 101.

5) Berl. Ber. **10,** 1193. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1874, 251; 1876, 203.

Bromwasserstoff direct in das Tetrabromid über. — Bei Einwirkung von Wasser erhält man aus beiden das (hygroskopische) bromwasserstoffs. Bromchloroxaläthylin. Die durch Kali abgeschiedene Base, das Bromchloroxaläthylin, $C^6H^8ClBrN^2$, ist ein dickes, allmählich erstarrendes Oel, sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, von eigenthümlichem aromatischem Geruch. Gibt gut kryst. Salze. Chlorwasserstoffs. Salz: wasserhaltige Prismen. Platinsalz: $(C^6H^8ClBrN^2 \cdot HCl)^2PtCl^4$, schöne Blätter. Nitrat: krummflächige Nadeln. Silbersalz: $(C^6H^8ClBrN^2)^2 \cdot NO^3Ag$, wasserhelle, glasglänzende Prismen, in Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in Alkohol. Die Base gibt auch mit andern Metallsalzen Fällungen. — Von wässrigem und alkoholischem Kali wird die Base schwer angegriffen. Beim Destilliren zersetzt sie sich vollständig. Das bromwasserst. Salz gibt mit Brom das oben erwähnte Tetrabromid.

Einwirkung von **Phosphorpentachlorid** auf **Phenyl- und p-Tolyloxamethan.** H. Klinger[1].) Das Phenyloxamethan schmilzt bei 66—67°. Destillirt grösstentheils unverändert zwischen 260—300°; es entsteht dabei etwas Isonitril. Anilin und Ammoniak geben in alkoholischen Lösungen sofort Niederschläge von Oxanilid, resp. Monophenyloxamid. — Alkoholische Kalilauge führt sofort in phenyloxamins. Salz (Nadeln) über. — Die daraus dargestellte Phenyloxaminsäure (Oxanilsäure von Laurent und Gerhardt) krystallisirt aus Aether und Benzol in Schuppen, Schmp. 150—151°, aus Wasser in atlasglänzenden Nadeln, die an der Luft unter Abgabe von 1 Mol. Wasser verwittern. Bariumsalz und Kalksalz stimmen mit den Angaben von L. und G. überein. — Der Bromphenyloxaminsäureäthyläther liefert beim Verseifen neben Bromanilin Oxalsäure. Der Acetylphenyloxaminsäureäthyläther schmilzt bei 64—65°.

Der bei Einwirkung von PCl^5 bis zu 70° entstehende Phenylamidodichloressigsäureäthyläther schmilzt bei 71—72°. Bei Temperaturen über 70° entsteht das Phenyloxamethanimidchlorid. — Auch gasförmiges Ammoniak führt das Amidchlorid in das Imidchlorid über. — Bei der Ueberführung des Imidchlorids durch Wasser in HCl und Phenyloxamethan scheint intermediär eine Verbindung $C^2H^5\text{_}O\text{_}CO\text{_}CCl(OH)\text{_}NHC^6H^5$ zu entstehen. Bei Einwirkung von Alkalien verhalten sich die Chloride, wie das Phenyloxamethan selbst: das unter dem Einfluss des Wassers entstehende Phenyloxamethan wird verseift. Nebenbei tritt Geruch nach Isonitril auf. — Ammoniak

1) Ann. Ch. **184**, 261. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 198.

wirkt wesentlich, wie auf das Phenyloxamethan; nebenbei finden aber tiefer gehende Umsetzungen statt. — Anilin wirkt auf beide Chloride lebhaft ein; es entsteht neben Oxanilid ein Amidin

$C^6H^5_NH_CO_C\begin{matrix}-NHC^6H^5\\ \leqslant NC^6H^5\end{matrix}$. Gelbgrüne Flitter und Blättchen vom Schmp. 228 °, der durch Umkrystallisiren auf 234—235 ° steigt. Löst sich leicht in heissem Alkohol und Benzol. Durch Kochen mit Alkohol und mit Wasser wird es in Anilin und Oxanilid gespalten. — Bei trockener Destillation der Chloride tritt rasch Zersetzung ein. Es entstanden: HCl, CO^2, CO, C^2H^5Cl und es hinterblieb eine zähe Masse.

p-Tolyloxamethan, der Phenylverbindung analog erhalten, bildet weisse Blättchen und Nadeln vom Schmp. 66—67 °, in Alkohol und Benzol leicht löslich, auch in heissem Wasser etwas löslich. Kalihydrat führt in p-tolyloxamins. Kalium über, weisse glanzlose Nadeln. Die daraus erhaltene p-Tolyloxaminsäure bildet atlasglänzende, weisse Nadeln, blattförmig aneinander sitzend. In Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig löslich, in heissem Benzol löslich. Schmp. 168—170 °. Durch Fällen der ammoniakalischen Lösung wurden erhalten: Bariumsalz, $C^{18}H^{16}O^6N^2Ba$, glänzende, schwer lösliche Schuppen und zarte Flitter. Calciumsalz, leichter löslich, sternförmig gruppirte Nadeln. — Bei Einwirkung von PCl^5 auf das Tolyloxamethan wurde das p-Tolyloxamethananilidchlorid $C^2H^5O_CO_CCl^2_NH_C^6H^4_CH^3$ erhalten. Glänzendweisse Krystallnadeln vom Schmp. 59 — 60 °. Verhalten sich gegen Alkohol, Wasser und beim Erhitzen, wie die beiden andern Chloride. Anilin liefert bei 159—160 ° schmelzendes Amidin, das aus heissem Benzol in glänzenden, gelbgrünen Blättchen krystallisirt.

Thioformanilid (Phenylthioformamid), C^7H^7NS oder $C^6H^5_NH_CSH$. (A. W. Hofmann [1]).) Isocyanphenyl und Schwefelwasserstoff vereinigen sich direct zu C^7H^7NS. — Gibt man zu dem Rohproduct aus Anilin, Chloroform und Kalihydrat eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat, so lässt sich nach einigen Stunden durch Wasser ein goldgelbes Oel fällen: ein Gemenge von Thioformanilid, Isocyanphenyl, Methenyldiphenyldiamin, Anilin und Chloroform. Durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure, die das Isocyanphenyl in Methenyldiphenyldiamin oder Anilin und Ameisensäure umsetzt, das Methenyldiphenyldiamin in schwer lösliches Hydrochlorat überführt und das Anilin als salzs.

1) Berl. Ber. **10**, 1095; Berl. Monatsber. 1877, 389.

Salz löst, verwandelt sich das Oel in einen Krystallbrei, der nach dem Verdunsten des Chloroform's zu röthlicher Krystallmasse erstarrt. Diese wird in siedendem Wasser gelöst und nun scheiden sich beim Erkalten Blättchen von Thioformanilid aus. — Das Thioformanilid wird aus seiner Lösung in siedendem Alkohol nach Zusatz von Wasser (bis zur Trübung) in verfilzten weissen Nadeln erhalten. Schmilzt bei 137°5 unter partieller Zersetzung in die Componenten. Die Lösungen schmecken intensiv bitter. In kalter Kalilauge löst es sich auf und wird durch Säuren unverändert gefällt; heisse Kalilauge spaltet in Schwefelmetall, ameisens. Salz und Anilin.

Acetothiamid, $CH^3_CSNH^2$, durch Addition von Schwefelwasserstoff zu Acetonitril in alkoholisch ammoniakalischer Lösung zu erhalten. (A. Bernthsen [1]).) Krystallisirt in farblosen Tafeln oder Prismen, anscheinend monoklin; schmilzt bei 107,5 bis 108°5. Ist in Wasser, Alkohol und Ather leicht löslich und bildet mit $HgCl^2$ eine aus weissen Nadeln bestehende Verbindung.

Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von **Benzothiamid** erhielt A. Bernthsen [2]) neben Thiobenzaldehyd, C^6H^5CSH, noch eine zweite bei 169—171° schmelzende Substanz (vielleicht $C^{21}H^{21}NS^2$?)

Ueber **Phenylacetothiamid** [3]) (Alphatoluylsulfamid) berichtet A. Bernthsen [4]) Näheres. Das Phenylacetothiamid ist in Alkohol und Aether leicht löslich, auch in Wasser nicht unlöslich; schmilzt bei 97°5 bis 98°. Krystallbeschreibung (vom Rath); rhombisch, prismatisch und tafelförmig. — Beim Erwärmen schmilzt das Thiamid zunächst und zerfällt bei 120° in seine Componenten: Schwefelwasserstoff und Benzylcyanid. — Bei Einwirkung von Chlorwasserstoff entsteht, neben H^2S und NH^4Cl, Phenylessigsäure. Kalilauge lieferte Benzylcyanid neben Schwefelalkali. Beim Kochen der wässrigen Lösung mit Ammoniak entstand Phenylacetamid und Schwefelammonium. Wasser (bei längerem Kochen) spaltete in Benzylcyanid und Schwefelwasserstoff. Bei Entschwefelung mit HgO, $HgCl^2$, $Pb(C^2H^3O)^2$ entsteht Benzylcyanid. — Bei Einwirkung von Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung entstand wesentlich Phenylessigäther. Natriumamalgam und Essigsäure in alkoholischer Lösung lieferten neben sehr geringen Mengen von Phenyläthylamin (s. Amine pag. 246) eine klebrige Masse,

1) Berl. Ber. **10**, 38.
2) Berl. Ber. **10**, 36.
3) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 283. 1876, 204.
4) Ann. Ch. **184**, 290.

aus der sich eine bei 107,5—108° schmelzende Verbindung $C^{24}H^{27}NS^{2}$(?) isoliren liess. Sie krystallisirt in rhombischen, farb- und geruchlosen Täfelchen, in Wasser und Alkohol sehr wenig, etwas leichter in Aether, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich. (Bezüglich des Verhaltens vgl. die Abhandlung.)

Die Einwirkung von Jod auf das Phenylacetothiamid lieferte die Verbindung $C^{16}H^{24}N^{2}S\left(=\begin{matrix}C^6H^5\text{-}CH^2=N\\ \quad\quad >S|\\ C^6H^5\text{-}CH^2=N\end{matrix}\right)$ [1].

Sie bildet kleine, anscheinend rhombische Kryställchen, in Alkohol leicht, in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in Wasser sehr wenig löslich. Schmilzt bei 41—42°. Wird von Bleiacetat bei Gegenwart von NaOH entschwefelt. Bei Einwirkung von Zink und Salzsäure entsteht eine Base, wohl $\begin{matrix}C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}N\\ \|\\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}N\end{matrix}$, deren Hydrochlorat und Chloroplatinat sich krystallinisch erhalten liessen.

Substituirte Thiamide. (H. Leo [2].) Dieselben verhalten sich wie schwache Säuren; sind in Natronlauge löslich und werden durch Säuren gefällt. — Das bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzanilidchlorid entstehende **Thiobenzanilid** (Benzothianilid) krystallisirt aus Benzol und Aether in schwefelgelben, anscheinend quadratischen Tafeln, die bei 93° anfangen zu erweichen, und bei 95—97° schmelzen. Jod wirkt auf dasselbe nicht ein. Beim Erhitzen mit wässriger Salzsäure entsteht H^2S und Benzoesäure. Kalilauge oder Bleiglätte liefern neben KSH resp. PbS Benzanilid. Mit salzs. Anilin liefert das Thiamid Benzenyldiphenylamidin. Beim Erhitzen schmilzt das Thiamid, dann steigt die Temperatur rasch bis über 360° und nun destillirt (neben unverändertem Thiamid) eine Verbindung $C^{27}H^{20}N^{2}S^{2}$ über. Diese krystallisirt aus Alkohol und Aether in farblosen prismatischen Nadeln vom Schmp. 111,5—112°5. — Benztoluidchlorid (aus Benztoluidid mit PCl^5) liefert, mit H^2S behandelt, das **Thiobenztoluidid.** Sternförmig gruppirte, gelbe Nadeln, in Alkohol löslich; Schmp. 128,5—129°5. — **Thiacetanilid,** analog aus dem Einwirkungsproduct von PCl^5 auf Acetanilid erhalten, krystallisirt in schwach hellgelben Nadeln; Schmp. 74,5 bis 76°.

Aus Benzenylmonophenylamidin, $C^6H^5\text{-}CN^2H^2C^6H^5$, erhielt A. Bernthsen [3]) durch Ueberleiten von Schwefelwasser-

1) Danach Jahresber. f. r. Ch. 1876, 204 zu ändern!

2) Berl. Ber. **10**, 2133. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 204.

3) Berl. Ber. **10**, 1238.

stoff neben NH^3, Anilin und Benzothiamid das **Benzothianilid,** $C^6H^5_CSNHC^6H^5$. Bei analoger Behandlung des Benzenyldiphenylamidin's, $C^6H^5_C{\frac{=N_C^6H^5}{\diagdown NH_C^6H^5}}$, Schmp. 144°, entsteht neben Anilin nur das Benzothianilid. Das Benzenylisodiphenylamidin, $C^6H^5_C{\frac{=NH}{\diagdown N(C^6H^5)^2}}$, Schmp. 111—112°, liefert NH^3, Diphenylamin, Benzothiamid und **Benzodiphenylthiamid,** $C^6H^5_CSN(C^6H^5)^2$. Letzteres krystallisirt in kleinen, goldgelben, glänzenden, dicken Krystallen und ist in kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem Alkohol leichter, in Aether und Benzol leicht löslich. — Methenyldiphenylamidin $CH{\frac{=N \cdot C^6H^5}{\diagdown NHC^6H^5}}$, liefert neben Anilin das **Formothianilid,** $H_CS_NHC^6H^5$, das A. W. Hofmann [1]) aus H^2S und Isocyanphenyl erhalten hat.

Bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Benzenylmonophenylamidin entsteht neben Rhodanwasserstoff das **Benzothianilid.**

Cyanverbindungen, Guanidine.

Ueber die Wirkungsweise der **Blausäure** (bei chemischen Umsetzungen) O. Wallach [2]).

Das **feste Dichlorpropionnitril** ist nach H. Beckurts und R. Otto [3]) eine polymere Modification des flüssigen, der α-Dichlorpropionsäure entsprechenden Nitrils. Es lieferte diese Säure bei Zersetzung mit SO^4H^2 und Wasser. Es entsteht in um so grösserer Menge, je niederer die Temperatur der Einwirkung von Chlor auf Propionnitril.

Flüssiges α-Dichlorpropionnitril geht beim Kochen mit Kalium oder Natrium unter theilweiser Zerstörung in festes Dichlorpropionnitril über. Ebenso wurde einmal die freiwillige, von Salzsäureentwicklung begleitete Umwandlung des flüssigen in das feste Dichlorpropionnitril beobachtet. (H. Beckurts und R. Otto [4]).)

Chloralcyanhydrat (A. Pinner und C. Bischof [5]) zersetzt sich nicht beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt. Es siedet bei 215 bis 220°. Bei Einwirkung conc. Schwefelsäure in Eisessig liefert

1) Vgl. diesen Bericht pag. 251.
2) Berl. Ber. **10,** 2110.
3) Berl. Ber. **10,** 263. Vgl. Ann. Ch. Ph. **116,** 195; **132,** 131, u. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 205.
4) Berl. Ber. **10,** 2040.
5) Berl. Ber. **5,** 113.

es Trichlormilchsäureamid. Anilin wirkt erst beim Erwärmen ein und erzeugt neben Dichloracetanilid harzige Producte; essigsaures Anilin dagegen lieferte Trichloräthylidendiphenyldiamin[1]), $CCl^3\text{-}CH\genfrac{}{}{0pt}{}{-NHC^6H^5}{-NHC^6H^5}$. Ammoniak bei Gegenwart von Alkohol liefert Dichloracetamid. Erhitzt man Harnstoff mit Chloralcyanhydrat etwa eine Stunde lang auf 105°, so entsteht ein schön in Nadeln krystallisirender Körper, der wahrscheinlich Dichloracetylguanidin ist. **Chloralacetylcyanid,** $CCl^3\text{-}CH\genfrac{}{}{0pt}{}{-OC^2H^3O}{-CN}$, entsteht beim Erhitzen von Chloralcyanhydrat mit Essigsäure-Anhydrid; es krystallisirt in grossen, bis zu 1½ Cm. Durchmesser fassenden, ineinander verwachsenen, rhomboëdrischen, wasserklaren Krystallen, schmilzt bei 31° und siedet ohne Zersetzung bei 208°; verdunstet übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur; sein Dampf reizt zu Thränen; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol und schwer in Petroleumäther. Wird durch verdünnte fixe Alkalien in der Kälte kaum angegriffen, stärkere Lösungen zersetzen es langsam in der Kälte, rasch in der Wärme in Acetat, Cyanid und Chloroform etc. Conc. Schwefelsäure und Eisessig verwandeln es in der Kälte in Acetyltrichlormilchsäureamid, Anilin in der Kälte unter freiwilliger Erwärmung und Blausäureentwicklung in Dichloracetanilid, $C^6H^5\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CHCl^2$; essigsaures Anilin gleichfalls in der Kälte unter starker CNH-entwicklung in Dichloracetanilid und Monochloracetanilid. Ammoniak erzeugt in der Kälte bei Gegenwart von Alkohol oder Wasser Dichloracetamid, essigsaures Ammonium bei Gegenwart von Alkohol Dichloressigäther und bei Ausschluss des Letzteren Dichloressigsäure. (A. Pinner und Fr. Fuchs[2]).)

Blausäure und salzs. Diacetoamin vereinigen sich nach W. Heintz[3]) bei 120° zu einer leicht zersetzbaren Verbindung $C^7H^{15}N^2OCl$ gleich $CH^3\text{-}C(OH)(CN)\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3)^2\text{-}NH^2$. Rhombische Prismen mit stark abgestumpften Kanten. Nicht nur durch Säuren und Alkalien, sondern auch durch Wasser und Alkohol wird Blausäure davon abgeschieden. Die trockenen Krystalle können ohne Zersetzung aufbewahrt, ja bis über 100° erhitzt werden. In Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich. — Rauchende Salzsäure führt die Blausäureverbindung in

1) Berl. Ber. **5**, 251.
2) Berl. Ber. **10**, 1058; Bericht über die physiologische Wirkung des Chloralacetylcyanids siehe Abh.
3) Ann. Ch. **189**, 231.

das Anhydrid einer Amidotrimethylbutylactinsäure oder richtiger in ein Amidotrimethylbutyllactid über, $C^7H^{13}NO^2$, gleich

$$CH^3\text{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\text{-}O}{\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3)^2\text{-}NH^2}.$$

Farblose, prismatische Krystalle, in heissem Alkohol weit leichter löslich als in kaltem, in Wasser ziemlich leicht, in Aether spurweise löslich. Reagirt neutral und verbindet sich weder mit Basen, noch mit Säuren. Verändert sich nicht bei 100 °, bei höherer sublimirt es in Nadeln. Schmilzt bei 180°.

Vorkommen von **Sulfocyansäure** im Harn. (J. Munk[1].)

Bildung des **Allylsenföls** aus Senfsamen. (E. Schmidt[2].) Lässt man bei 0° auf myrons. Kalium Myrosin einwirken, so entsteht Allylsenföl neben etwas Rhodanallyl.

Bei Behandlung von **Phenylsenföl und Glycerin** mit Kalilauge erhielt S. M. Losanitsch[3]) einen weissen, blättrig krystallinischen Körper, der bei 148°5 schmilzt, in Wasser unlöslich, in Weingeist sehr leicht löslich ist.

Sulfocyanate der Säureradicale. (P. Miquel[4].) Acetylsulfocyanat; bereits beschrieben. — Butyrylsulfocyanat, wohl $CN\text{-}S\text{-}C^4H^7O$, farblose, stark brechende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Siedet gegen 180°, wobei es grösstentheils zerfällt. Mit Wasser zerfällt es in Buttersäure und Sulfocyansäure. — Das Benzoylsulfocyanat wird nur als Benzoylsulfocarbimid, $C^7H^5O\text{-}N{=}C{=}S$, bezeichnet. Scheint beim Stehen in eine polymere (feste, orangegelbe) Verbindung, das Metabenzoylsulfobarbimid, $n(C^8H^5NSO)$ überzugehen. Wasser zersetzt dieses bei 200° in CO^2, H^2S, NH^3 und Benzoesäure. — Salicylsulfocarbimid, $C^7H^5O^2\text{-}N{=}C{=}S$. Brauner, undestillirbarer Syrup. Gibt mit Wasser: Salicylamid und COS; mit Ammoniak: Salicylsulfoharnstoff; Anilin liefert ebenfalls einen Sulfoharnstoff.

Rhodankalium bildet bei Einwirkung auf die Hydrochlorate der **Amine der Fettreihe** (Aethylamin, Amylamin) nur die entsprechenden **Sulfocyanate,** dagegen keine Sulfoharnstoffe. P. de Clermont[5]).

Die Einwirkung der Monochloressigsäure auf Rhodansalze der aromatischen Monamine bespricht J. H. Jäger[6]).

1) Virchow's Archiv Bd. 69 in Z. anal. Ch. **16,** 509.

2) Berl. Ber. **10,** 187. Vgl. Gerlich Jahresb. f. r. Ch. 1875, 206.

3) Berl. Ber. **10,** 691.

4) Ann. chim. phys. [5] **11,** 289. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 149; 293; 1876, 208.

5) Compt. rend. **84,** 351; Bull. soc. chim. **27,** 198.

6) J. pr. Ch. **16,** 17.

Bei Einwirkung der Säure auf Rhodanammonium und Anilin (oder CNSK und Anilin oder Rhodananilin selbst) entsteht **Phenylcarbodiimidosulfoessigsäure** $C^9H^{10}N^2SO^2$ oder

$$NH{=}C\begin{matrix}-NH-C^6H^5\\ -S-CH^2-CO^2H\end{matrix}.$$

Mikroskopische, abgeplattete Säulen, anscheinend rhombisch. In kaltem Wasser fast unlöslich, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser; in Alkohol und heisser Essigsäure löslich, in Aether schwer löslich. Schmilzt bei 148—152°; scheint sich zu zersetzen. Bei höherem Erhitzen entweicht Essigsäure. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Essigsäure und Essigsäure-Anhydrid sind ohne Einwirkung. Mit stärkeren Säuren, sowie mit Alkalien zersetzt sich die Substanz erst bei längerem Kochen. Mit Eisensalzen färbt sie sich tief gelb. Conc. Salpetersäure wirkt heftig oxydirend. Chlor und Brom sind ohne Einwirkung. Bei der Spaltung durch Schwefelsäure entsteht Monophenylharnstoff und Sulfoglycolsäure, $HS-CH^2-CO^2H$.

Ganz analog wurde die **Tolylcarbodiimidosulfoessigsäure,** $C^{10}H^{12}N^2SO^2$, erhalten. Sie gleicht ausserordentlich der Anilinverbindung. Schmp. 176—182°. Der Schmp. des Tolylharnstoffes wurde bei 182° gefunden (Sell 158°).

Bei Einwirkung von Monochloressigsäure auf Rhodansalze entsteht nach M. Nencki[1]) die **Rhodaninsäure,** $C^3H^3NS^2O$, vielleicht $CN-S-CO-CH^2-SH$. Die Einwirkung der Chloressigsäure auf das Ammoniumsalz (in Wasser) geht sehr heftig vor sich, und es entstehen nebenbei NH^3, CO^2, HCl, CNH, CNSH, COS, H^2S. — Die Rhodaninsäure krystallisirt in gelben sechsseitigen Tafeln und Prismen, ist nur sehr wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, ebenso in freien und kohlens. Alkalien, sowie in Ammoniak. Durch Säuren wird sie gefällt. Sie gibt mit den Lösungen der meisten Metallsalze in Wasser schwer oder nicht lösliche, zum Theil krystallinische Niederschläge, die entweder Salze oder häufiger Doppelsalze der Säure mit der betreffenden Metalllösung sind. Kupfersalz: $(C^3H^2NS^2O)^2Cu+H^2O$ (aus $CuSO^4$) amorpher, gelbgrüner Niederschlag; beim Trocknen schmutzig gelb werdend. Wird dieses Salz in viel kochendem Wasser vertheilt und mit heisser Salzsäure übergossen, so löst es sich mit gelbrother Farbe theilweise auf und es krystallisiren goldgelbe Nadeln des Doppelsalzes $(C^3H^3NS^2O)^2\cdot CuCl$. Auch ein Cuprammoniumsalz scheint zu existiren; mehrere Bleisalze, worunter eines wohl $(C^3H^2NS^2O)^2Pb+PbO$; Silber-

1) J. pr. Ch. **16,** 1.

niederschläge nicht homogen. Mit Ammoniak scheint die Säure kein Salz zu bilden (oder ein unbeständiges? Ref.) Fixe Alkalien zersetzen sie. Die Säure schmilzt bei 168—170° unter theilweiser Zersetzung.

Die Rhodaninsäure geht unter Einwirkung schwach oxydirender Agentien (Jod, Eisenchlorid) leicht in einen rothbraunen, in Wasser sehr wenig löslichen Farbstoff über, der aber nicht homogen, sondern aus mindestens 2 Oxydationsproducten besteht. Ein hieraus isolirter Bestandtheil, das **Rhodaninroth** hat die Zusammensetzung $C^9H^5N^3S^5O^3$ und die Eigenschaften einer schwachen Säure. Ueber das Nähere vgl. die Abhandlung.

Lässt man Monochloressigsäure auf freie Rhodanwasserstoffsäure ($CNSNH^4$ bei Gegenwart von SO^4H^2) einwirken, so entsteht zuweilen neben etwas Rhodaninsäure) die **Carbaminsulfoessigsäure,** $C^3H^5NSO^3$, vielleicht NH^2-CO-S-CH^2-COOH. Bildet wasserhelle rhombische Tafeln; reagirt und schmeckt sauer. In Wasser, namentlich in der Wärme und in Alkohol ist sie leicht löslich, weniger in Aether. Schmilzt bei 143° unter Gasentwicklung und Zersetzung: es entweicht Cyansäure und entsteht Sulfoglycolsäure. — Metallverbindungen liessen sich nicht erhalten, da die wässrige Lösung der Säure, z. B. mit Silberlösung versetzt, schon in der Kälte in Cyansäure und Sulfoglycolsäure zerfällt. Es wurden so die Salze $Pb(SCH^2CO^2H)^2$ und $Pb(SCH^2COO)^2Pb$ erhalten.

Rhodanessigsäure, $CH^2\langle{}^{COOH}_{SCN}$, stellte Peter Claesson [1]) durch Neutralisation von Monochloressigsäure in ihrem gleichen Gewicht Wasser gelöst, mit $NaHCO^3$ Zusatz von KSCN und Zersetzen des sich bald ausscheidenden Natriumsalzes, welches durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt worden war, dar. Da die Säure leicht Wasser aufnimmt und in Carbaminthioglycolsäure übergeht, so darf sie nicht lange mit Wasser in Berührung bleiben. Sie ist dickflüssig, geht aber beim Erwärmen in ein krystallisirendes Polymeres über. Natriumsalz $(C^3H^2O^2SN)Na+H^2O$, viereckige Prismen. Kaliumsalz $+H^2O$ rhombische Tafeln. Bariumsalz $+1H^2O$ und $4H^2O$, sechseckige Prismen oder schiefwinklige Tafeln. Calciumsalz $+2H^2O$, Mangansalz $+2H^2O$, Tafeln. Amid, $CH^2\langle{}^{CONH^2}_{SCN}$, farblose Nadeln. Aethyläther, flüssig, Sdp. 225°, spec. Gew. 1,174. Amyläther Sdp. 255° und Methyläther gleichen dem Aethyläther. Letzterer gibt beim Erhitzen mit Jodäthyl, Jodessigäther und Rhodanäthyl. Wer-

---

1) Berl. Ber. **10,** 1346.

den die obigen Salze mit Silber, Kupfer- oder Quecksilbersalzen zusammengebracht, so entstehen Thioglycolate, z. B. mit $CuSO^4$ ein schwarzer Niederschlag. Brom und H^2NO^3 oxydiren die Rhodanessigsäure in ihren Salzen zu Sulfoacetaten. Alkalien bilden Thioglycolate.

Carbaminthioglycolsäure, $CH^2\langle^{COOH}_{S\text{-}CONH^2}$, aus Rhodanessigsäure bei längerer Berührung mit Wasser. Rhombische Prismen. Schmp. 132—134°, wobei Gasentwicklung und Bildung von Senfölessigsäure. Kaliumsalz, Nadeln; Bariumsalz amorph; Calciumsalz $+2H^2O$ Prismen, freie Säure oder ihr Methyläther gibt mit Methylalkohol und CH^3J bei 110° Trimethylsulfinjodid.

Methyläther, $CH^2\langle^{COOCH^3}_{SCONH^2}$, aus freier Carbaminthioglycolsäure, Methylalkohol und Säure, oder aus rhodanessigsaurem Kalium, Methylalkohol und Schwefelsäure oder beim Erhitzen von Rhodanessigmethyläther mit Salzsäure ist krystallisirbar. Schmp. 75—80°, 65 bis 70° oder 70—75°.

Senfölessigsäure, $CH^2\langle^{COOH}_{NCS}$ [1], hat P. Cl. ebenfalls untersucht, Sulfhydantoïn stellt P. Cl. aus Sulfocarbamid und Chloressigäther in alkoholischer Lösung in der Wärme her. Das Sulfhydantoïn liefert nun beim Kochen mit Wasser nach Volhard die Senfölessigsäure. Leichter erhielt man sie indessen aus dem rhodanessigsauren Amyläther, der schon beim Kochen mit Salzsäure sich zum grössten Theil in Senfölessigsäure verwandelt. Schmp. der Senfölessigsäure 125—126°; sublimirbar. HNO^3 oxydirt zu Oxalsäure und Schwefelsäure. Kalium- und Natriumsalz, Nadeln; Bariumsalz $+H^2O$, vierseitige Prismen. Silbersalz amorpher Niederschlag. Eine Lösung der Säure mit $AgNO^3$ versetzt gibt ein Doppelsalz von $AgNO^3+CH^2\langle^{COONH^4}_{SAg}$ (silberthioglycolsaures Ammonium). P. Cl. hält Senfölessigsäure Volhards und Sulfocyanessigsäure von Heintz [2]) für identisch.

Cyanamid, Bildung. (E. Drechsel [3]). Die Bildung von Cyanamid aus Natriumamid und Kohlensäure [4]) geht, wie Dr. annimmt, so vor sich, dass zuerst carbamins. Natrium entsteht; dieses setzt sich in cyans. Natrium und H^2O um (s. bei Carba-

1) S. auch Jahresber. f. r. Ch. 1874, 260.
2) Ann. Ch. **136,** 223.
3) J. pr. Ch. **16,** 201.
4) Geuther und Beilstein, Ann. Ch. Ph. **108,** 93.

minsäure) und das cyans. Natrium wirkt auf weiteres Natriumamid unter Bildung von Dinatriumcyamid und Wasser ein. In der That wirkt Natriumamid auf geschmolzenes cyans. Kalium in dieser Weise; es entweicht viel NH^3 und aus dem Rückssand lässt sich Cyanamid gewinnen. — Bei der Bildung von Calciumcyamid (s. pag. 263) aus carbamins. Calcium entsteht wohl zunächst cyans. Calcium, das sich dann in $CaCN^2$ und CO^2 umsetzt. In der That wurde beim Erhitzen eines Gemenges von wasserfr. Calciumchlorid und cyans. Kalium Calciumcyamid gebildet; wenigstens liess sich aus dem Product Cyanamid gewinnen. Analog verhielt sich cyans. Barium und cyans. Thalliumoxydul. — Das Kaliumnatriumcyamid: $KNaCN^2$, ebenso $TlCN^2$ kann man bis zum beginnenden Glühen erhitzen; $CaCN^2$, $BaCN^2$ vertragen Glühhitze, wenigstens bei abgehaltener Luft. Von Wasser werden sie zersetzt unter Bildung der Monoverbindung. — Behandelt man z. B. $CaCN^2$ mit wenig Wasser, so hinterbleibt ein weisser pulveriger Rückstand von $Ca(CN^2H)^2$.

Silbercyamid, das in reinem Ammoniak und neutralem salpeters. Ammonium nahezu ganz unlöslich ist, löst sich in einer ammoniakalischen Lösung von salpeters. Ammonium mit grösster Leichtigkeit, wird aber beim Neutralisiren mit verd. Salpetersäure fast vollständig wieder gefällt. (E. Drechsel[1]).

Mit Chloralhydrat verbindet sich nach M. Fileti und R. Schiff[2]) das Cyanamid zu einer Verbindung $(C^3N^3)\left(\text{-NH-CH}\begin{matrix}OH\\CCl^3\end{matrix}\right)^3$. Gelblichweisser Körper, in Alkohol, Aether und Chloroform löslich. Bräunt sich bei 210° unter Zersetzung. — Disilbercyanamid gibt mit Jodäthyl das Diäthylcyanamid, Sdp. 186° (Cloëz und Cannizzaro 190°). Salzsäure spaltet dieses in Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylamin; es ist also $CN\text{-}N(C^2H^5)^2$. Analog hätte man dann $CN\text{-}NAg^2$ und $CN\text{-}NH^2$.

Carbodiphenylimid entsteht leicht und reichlich beim Kochen von Sulfocarbanilid mit HgO und absolutem Alkohol. Dient gewöhnlicher Weingeist so entsteht der Hauptsache nach Diphenylharnstoff. (May[3]).

Ein **Nitrosoguanidin,** $CN^3H^4(NO)$, erhält man nach Jousselin[4]), wenn man in die Lösung des Guanidins in Salpetersäure salpetrige Säure einleitet; beim Verdünnen mit Wasser scheidet es sich grösstentheils aus. Feine farblose Nadeln; in heissem Wasser und

---

1) J. pr. Ch. **16,** 191. Anmerkung.
2) Berl. Ber. **10,** 425. Gaz. ch. it. **7,** 204.
3) Berl. Ber. **10,** 1234.
4) Compt. rend. **85,** 548.

Alkohol ziemlich, in kaltem wenig löslich, unlöslich in Aether und Chloroform. In Säuren beim Erwärmen löslich; scheint beim Erkalten wieder auszukrystallisiren. Beim Erhitzen zersetzt es sich. Löst sich in Kalilauge; diese Lösung entwickelt beim Erwärmen NH^3 und wird durch Zink purpurroth gefärbt.

Als **Dichloracetylguanidin,** $CNH\langle{}^{NH\text{-}CO\text{-}CHCl^2}_{NH^2}$, betrachten A. Pinner und Fr. Fuchs [1]) eine krystallisirende Substanz, welche sie beim Erhitzen von Chloralcyanid mit Harnstoff auf 105° erhalten haben.

Carbotriphenyltriamin, α-Triphenylguanidin. W. Weith [2]) hat das aus Kohlenstofftetrachlorid und Anilin entstehende Carbotriphenyltriamin untersucht und seine Beobachtungen mit denen A. W. Hofmanns [3]) übereinstimmend gefunden. Schmp. 105°. Salzsäure und Kaliumhydroxyd spalten in Kohlensäure und Anilin. Conc. Schwefelsäure liefert neben CO^2 Sulfanilinsäure. — Versuche, α-Triphenylguanidin in Carbotriphenyltriamin zu verwandeln und umgekehrt, waren erfolglos. — Bei trockener Destillation lieferte das Carbotriphenyltriamin: Anilin; NH^3, CNH, Diphenylamin und Benzonitril. — W. gibt dem Carbotriphenyltriamin die Formel $C^6H^5\text{-}N{=}C{=}(NHC^6H^5)^2$.

Triphenylguanidin, Verh. zu NO^3H, vgl. bei Tetranitrocarbanilid.

Ein **Ditolytguanidin** vom Schmp. 168° identisch mit der von W. Wilson aus Chlorcyan und festem Toluidin erhaltenen Base entsteht durch Entschwefelung des Ditolylsulfoharnstoffs (Schmp. 176°) bei Gegenwart von Ammoniak. Scheint beim Erhitzen ein Tetratolylmelamin zu bilden; siehe unten. Diese Base (A. W. Hofmann [4]) bildet ein in Wasser fast unlösliches, auch in Alkohol schwer lösliches Chlorhydrat.

Tetraphenylmelamin, $C^3H^2(C^6H^5)^4N^6$, entsteht nach A. W. Hofmann [5]) beim Erhitzen von Diphenylguanidin auf 170 bis 180°. Krystallisirt aus siedendem Alkohol in radial vereinigten Nadeln vom Schmp. 217°; in Aether schwer löslich, in Wasser unlöslich. Salzs. Salz: $C^3H^2(C^6H^5)^4N^6 \cdot HCl$; weisse rhombische Prismen, welche häufig die Figur einer durchschnittenen Linse zeigen; in Wasser wenig löslich, in Alkohol löslich. Platinsalz $C^{27}H^{22}N^6HCl)^2PtCl^4$, rhombische Nadeln, in Wasser, Alkohol und Aether

1) Berl. Ber. **10**, 1069.
2) Berl. Ber. **10**, 358. vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 211.
3) C.Bl. 1858, 863.
4) Berl. Monatsb. 1877, 403. C.Bl. 1877, 738.
5) Berl. Monatsb. 1877, 403. C.Bl. 1877, 738.

unlöslich. Nitrat: feine Nadeln, in Wasser sehr schwer löslich. — Siedende Salzsäure lässt das Melamin unverändert; beim Erhitzen mit HCl und C^2H^6O findet Einwirkung statt.

Cyanguanidine. (O. Landgrebe[1].) Ein β-Dicyantriphenylguanidin, identisch mit dem aus Cyan und Anilin von A. W. Hofmann[2] (als Nebenproduct) erhaltenen, isomer mit dem aus Cyan und α-Triphenylguanidin[3] (Schmp. 143°), erhielt L. beim Erhitzen von Anilin und Dicyandiphenylguanidin. Die Base krystallisirt in hellgelben Nädelchen $C^{21}H^{17}N^5 + {}^1/_2H^2O$ oder dunkelbraunen, violettschillernden Nadeln vom Schmp. 120°. (Die wasserfreie Base schmilzt bei 172°5.) Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Bildet gelbe krystallinische Salze mit HCl, SO^4H^2, NO^3H, $C^2H^4O^2$. Wird durch langes Kochen mit Salzsäure in alkoholischer Lösung in Diphenylparabansäure übergeführt. — Salzs. Salz $C^{21}H^{17}N^5 HCl + 3H^2O$. Gelbbraune Nadeln (mikrosk. Prismen), die bei 140° ihr Wasser verlieren und ziegelroth werden. Ueber 250° Zersetzung. Sehr schwer in Wasser, leicht in heissem Alkohol und Aether löslich. Platindoppelsalz: gelbe Nadeln, in Alkohol leicht löslich.

Ditolylguanidin bildet mit Cyan das Dicyanditolylguanidin $C^{17}H^{17}N^5$, gleich $NH{=}C\begin{array}{l} \diagup NC^7H^7{-}C{=}NH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \diagdown NC^7H^7{-}C{=}NH \end{array}$. Wasserhelle Prismen, in Wasser schwer löslich, leichter in Aether, leicht in Alkohol. Fängt bereits bei 70—80° an, sich zu zersetzen. Gibt in alkoholischer Lösung weisse Niederschläge mit $AgNO^3$ und $HgCl^2$. — Salzsäure, auch Essigsäure verwandelt das Cyanid in Ditolyloxalylguanidin, $C^{17}H^{15}N^3O^2$, gleich $NH{=}C\begin{array}{l} \diagup NC^7H^7{-}CO \\ \qquad\qquad\ | \\ \diagdown NC^7H^7{-}CO \end{array}$. Krystallisirt aus kochendem Alkohol, in farblosen, zu Rosetten vereinigten Nädelchen. Schmp. 188°5. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in heissem. Alkalien und Säuren spalten in Oxalsäure und Ditolylguanidin. — Löst man Dicyanditolylguanidin oder besser Ditolyloxalylguanidin in heissem Alkohol, fügt conc. HCl zu und kocht, so scheidet sich beim Erkalten die Ditolylparabansäure, $C^{17}H^{14}N^2O^3$ gleich $CO\begin{array}{l} \diagup NC^7H^7{-}CO \\ \qquad\qquad\ | \\ \diagdown NC^7H^7{-}CO \end{array}$, in farblosen, perlmutterglänzenden breiten Blättern aus vom Schmp. 144°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether, Schwefelkohlenstoff,

---

1) Berl. Ber. **10**, 1587.
2) Ann. Ch. Ph. **66**, 130. Berl. Ber. **3**, 764.
3) Berl. Ber. **3**, 764.

Eisessig, in Wasser fast unlöslich. Wird durch conc. Säuren oder durch Alkalien in Toluidin, Oxalsäure und Kohlensäure gespalten. Ammoniak führt in Ditolylharnstoff und Oxalsäure über. — Lässt man auf Ditolyloxalylguanidin Anilin einwirken, so entsteht ein Phenylderivat, dessen salzs. Salz $C^{23}H^{19}N^{3}O^{2} \cdot HCl$ in kleinen Nadeln krystallisirt.

Amide der Kohlensäure.

Carbamins. Salze. (E. Drechsel[1].) Ammoniumsalz. Leitet man in ammoniakalische Chlorcalciumlösung Kohlensäure, so trübt sich die Flüssigkeit anfangs nicht, scheidet aber beim Erwärmen $CaCO^{3}$ aus; ebenso löst sich, wenn man in mit Ammoniak versetzte Kalkmilch CO^{2} einleitet, der Kalk auf. Es entsteht also Carbaminsäure. Lässt man wässrige Lösung von carbamins. Ammonium stehen, so enthält sie bald kohlens. Ammonium; die Umsetzung ist indessen nicht vollständig, und sie ist noch bedeutend geringer, wenn die Lösung freies Ammoniak enthält. Reines kohlens. Ammonium wandelt sich in wässriger Lösung theilweise in carbamins. Salz um. — Carbamins. Calcium: $2(NH^{2}\text{_}CO^{2})^{2}Ca + H^{2}O$. Leitet man in wässriges Ammoniak (spec. Gew. 0,945) Kohlensäure ein, setzt unter Umschütteln etwas Kalkmilch hinzu, leitet wieder CO^{2} ein etc., so scheiden sich plötzlich kleine prismatische Krystalle ab. Zur Reindarstellung des carbamins. Calcium's filtrirt man nun die Lösung in das gleiche Volum auf 0° abgekühlten abs. Alkohols. Sofort entsteht ein dicker amorpher Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. Feines, kryst. Pulver, mikrosk. flache Prismen. Löst sich in Wasser zunächst vollkommen klar, allein nach einer halben Minute beginnt die Abscheidung von $CaCO^{3}$. Die Lösung in conc. Ammoniak ist beständiger, lässt sich sogar erhitzen, ohne dass sofort Trübung entsteht. — Das Salz lässt sich daraus in vierseitigen Prismen erhalten. Es ist anfangs geruchlos, aber nach einigen Stunden entwickelt es schon schwachen Geruch nach Ammoniak. Wird von Säuren sofort unter Aufbrausen zersetzt. Beim Erhitzen gibt es NH^{3}, $H^{2}O$ und ein Sublimat, wohl carbamins. und kohlens. Ammonium. Erhitzt man nicht zu hoch, etwa auf 95—100°,

1) J. pr. Ch. **16**, 180. Die Angaben über Bildung von Carbaminsäure (Jahresber. f. r. Ch. 1875, 218) hält Drechsel gegenüber Hofmeister (Jahresb. f. r. Ch. 1876, 214) aufrecht.

so wird das Gewicht constant, indem ein Gemenge von 1 Mol. $(NH^2CO^2)^2Ca$ und 1 Mol. $CaCO^3$ zurückbleibt. Beim Erhitzen mit abs. Alkohol auf 150° entsteht kein Harnstoff; der Rückstand enthält noch wasserfreies carbamins. Salz. Letzteres ist bei 180° noch beständig und erst bei einer Temperatur, bei welcher gewöhnlich Glas zu erweichen beginnt, zerfällt es in H^2O, CO^2 und Calciumcyamid, $CaCN^2$ (s. bei Cyanamid). (Auch aus käuflichem kohlens. Ammon liess sich carbamins. Calcium erhalten.) — Carbamins. Strontium, $(NH^2_CO^2)^2Sr$, weisse, glänzende Blättchen. Carbamins. Barium und Lithium liessen sich nicht rein erhalten. — Das Natriumsalz, $NH^2CO^2Na+aq.$, wurde durch Zusatz von Natriumalkoholat zu einer conc. Lösung von carbamins. Ammonium erhalten. Verwitterte Prismen, die schon durch ihr Krystallwasser unter Abgabe von NH^3 zersetzt werden. Das trockne Salz hält sich unverändert. Leicht löslich in Wasser. Das kryst. Salz entwickelt beim Erhitzen rasch NH^3, H^2O und CO^2; der Rückstand enthält dann Na^2CO^3. Das wasserfreie Salz dagegen entwickelt weniger NH^3, aber der Rückstand enthält CNONa. — Kaliumsalz, $NH^2_CO^2K$. Nadelförmige Kryställchen; Nadeln und Prismen. Verhält sich wie das Na-salz. — Das Thalliumsalz konnte nicht erhalten werden.

Dinitrophenyläthylurethan. (S. M. Losanitsch [1].) Aus halbgeschwefeltem Aethylphenylurethan durch Salpetersäure. $C^2H^5_O_CO_NH_C^6H^3(NO^2)^2$. Weisse Krystallnadeln, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich; schmilzt bei 110° und sublimirt in Blättchen. Löst sich in Alkalien mit rother Farbe.

Cyamidokohlensäureäther. (P. Bässler [2]). Bei Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumcyamid entsteht zunächst Cyamidokohlensäureäther und Chlornatrium. Der Cyamidokohlensäureäther wirkt auf Natriumcyamid unter Bildung von Natriumcyamidokohlensäureäther und Cyanamid, und dieser Natriumcyamidokohlensäureäther setzt sich dann mit Chlorkohlensäureäther in Cyamidodikohlensäureäther und NaCl um.

Der Cyamidodikohlensäureäther, $C^7H^{10}N^2O^4$, gleich $CN_N{=}(COOC^2H^5)^2$ bildet seidenglänzende Prismen vom Schmp. 32,8°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol, weniger leicht in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Beim Erhitzen des Aethers entstehen Cyansäureäther und Kohlensäure (neben andern Producten). Der Cyansäureäther geht z. Th. in Diäthylharnstoff über. — Wasser zersetzt zunächst in Cya-

1) Berl. Ber. **10**, 691. 2) J. pr. Ch. **16**, 125.

midokohlensäureäther, Alkohol und Kohlensäure; ersterer wird dann weiter in Cyanamid, Kohlensäure und Alkohol zerlegt. — Natriumalkoholat und alkoholische Kalilauge liefern Natrium-, bez. Kaliumcyamidokohlensäureäther. — Bei Einw. von Ammoniak scheinen Cyamidokohlensäureäther und Urethan zu entstehen.

Der Cyamidokohlensäureäther, $C^4H^6N^2O^2$, gleich $CN_NH_CO^2C^2H^5$, wird aus der Na- oder K-verbindung durch SO^4H^2 als ölige, syrupdicke, blassgelbe Flüssigkeit von stark saurer Reaction und brennendem Geschmack erhalten. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff ist er leicht löslich, ziemlich auch in Wasser. Mit Wasser gekocht zerfällt er in Cyanamid, C^2H^5OH und CO^2. Mit alkoh. Kalilauge liefert er die Kaliumverbindung. Silbernitrat gibt weisses, käsiges Silbersalz. Beim Erhitzen polymerisirt er sich nicht, sondern erleidet tiefergehende Zersetzung. — Natriumcyamidokoklensäureäther, $CN_NNa_CO^2C^2H^5$ krystallisirt in weissen, atlasglänzenden Nadeln. In absolutem Alkohol ist er in der Kälte schwer löslich, leichter in der Wärme, von Aether wird er fast nicht aufgenommen. Wasser löst ihn sehr leicht. Schmp. 241°. Bei höherer Temperatur zerfällt er in Cyansäureäther und cyans. Natrium. — Kaliumcyamidokohlensäureäther, $CN_NK_CO^2C^2H^5$, atlasglänzende Nadeln. Schmp. 190°. In Wasser leicht löslich, wenig in kaltem, leichter in siedendem Alkohol; durch Aether gefällt. — Silberverbindung: $CN_NAg_CO^2C^2H^5$. Weisser käsiger Niederschlag in NH^3 und NO^3H leicht löslich. — Basische Kupferverbindung, $CN_NCu(OH)_CO^2C^2H^5$. Saftgrüner krystallinischer Niederschlag, in NH^3 und $C^2H^4O^2$ löslich. Aus der NH^3-lösung scheidet sich beim Kochen Kupfercyamid aus. — Mit Salzsäure gibt die ätherische Lösung des Cyamidokohlensäureäthers einen weissen, kryst. Niederschlag von salzs. Salz: $CN_NH_CO^2C^2H^5\ 2HCl$. Zerfliesslich; zersetzt sich an feuchter Luft. Schmilzt beim Erhitzen, entwickelt Salzsäure und wird dann wieder fest, unter Hinterlassung eines gelblichen Rückstandes. In Wasser sehr leicht löslich, schwierig in Alkohol, fast nicht in Aether. Die wässerige Lösung reagirt sauer und zerfällt beim Kochen unter Bildung von Allophansäureäther. — Bei Einw. von Jodäthyl auf Kaliumcyamidokohlensäureäther entsteht der Aethylcyamidokohlensäureäther, $CN_NC^2H^5_CO^2C^2H^5$. Farblose, ölige Flüssigkeit von weingeistigem Geschmack und schwachem Geruch. Sdp. etwa 213°. Löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in Wasser. Dpfd. 4,534 (ber. 4,918).

Acetylenharnstoff, $C^4H^6N^4O^2$, gleich $C^2H^2(CON^2H^2)^2$, vielleicht

2 Modificationen erhielt H. Schiff [1]) aus Glyoxal und Harnstoff (bei Gegenwart von etwas rauchender Salzsäure). Lange weisse Nadeln, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur wenig löslich. Die salzs. Lösung gibt keinen Niederschlag mit $PtCl^4$; $Hg(NO^3)^2$ gibt weissen Niederschlag. Wird von Barytwasser schwierig zersetzt unter Bildung von NH^3, $BaCO^3$ und BaC^2O^4. — Ein analoges Schwefelderivat scheint aus Glyoxal und Sulfoharnstoff zu entstehen. Acetamid und Benzamid verhalten sich ähnlich.

Diphenylharnstoff entsteht beim Durchleiten der Dämpfe von Acetamid durch eine glühende Röhre. (R. Nietzki [2])). Verhalten zu NO^3H siehe bei Tetranitrocarbanilid.

Phenyl-p-tolylharnstoff geht um 180° durch überschüssiges Anilin und p-Toluidin nahezu vollständig in Diphenyl-, bezw. Ditolylharnstoff über (May [3])).

Tetranitrocarbanilid, $CO(NHC^6H^3(NO^2)^2)^2$, entsteht nach S. M. Losanitsch [4]) bei Einwirkung von Salpetersäure auf Sulfocarbanilid, Dinitrosulfocarbanilid, Carbanilid und Triphenylguanidin. — Gelbe Nadeln und Blättchen, in Wasser vollkommen unlöslich, in Alkohol und Aether sehr wenig löslich, schmilzt über 200°. Gibt mit Alkalien eine rothe Verbindung, aus der Säuren das Anilid wieder fällen. — Wird durch Ammoniumsulfid reducirt. — Auch A. Fleischer und G. Nemes [5]) erhielten aus Carbanilid und Sulfocarbanilid Tetranitrocarbanilid, wonach eine frühere Angabe F.'s [6]) zu rectificiren. Bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure liefert dieses Tetranitrocarbanilid neben salzs. p-Phenylendiamin die Doppelverbindung von salzs. Diamidocarbanilid mit $SnCl^2$, $CO(NH C^6H^4NH^2)^2\ 2HCl+SnCl^2$. Das aus diesem kryst. Salz dargestellte Diamidocarbanilid ist in kaltem Wasser schwer, in heissem, sowie in Alkohol leicht löslich, perlmutterglänzende Blättchen, die beim Erhitzen sublimiren.

Sulfocarbanilid, Verh. zu NO^3H, vgl. bei Tetranitrocarbanilid.

Dinitrosulfocarbanilid wird nach S. M. Losanitsch [7]) durch $(NH^4)^2S$ in die Amidoverbindung, durch Jod wahrscheinlich in Nitrophenylsenföl übergeführt. Verh. zu NO^3H vgl. bei Tetranitrocarbanilid.

Sulfoharnstoffe, Sulfocarbamate mit Säureradicalen. (P. Mi-

1) Ann. Ch. **189,** 157. Berl. Ber. **10,** 1923. Gaz. ch. it. **7,** 351.
2) Berl. Ber. **10,** 476.
3) Berl. Ber. **10,** 1234.
4) Berl. Ber. **10,** 690.
5) Berl. Ber. **10,** 1295.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 232.
7) Berl. Ber. **10,** 691.

quel [1]). Wirkung von Ammoniak auf Acetylsulfocyanat ist bereits besprochen worden; die (erwähnte) Bildung von Acetylsulfoharnstoff ist nicht sicher constatirt. (Vgl. auch weiter unten.) — Butyrylsulfocyanat verhält sich analog. — Benzoylsulfoharnstoff, bereits beschrieben, vgl. Pike [2]). — Salicylsulfoharnstoff, aus Salicylsulfocarbamid und Ammoniak, $NH^2_CS_NH_C^7H^5O^2$, farblose Prismen, wenig in Wasser und Aether löslich; in 15 Th. siedenden Alkohols löslich. Schmilzt bei 182°. Schmeckt sehr bitter. Wird durch Wasser bei 160° in CO^2, H^2S, NH^3 und Salicylsäure gespalten. Wird von Säuren wenig angegriffen. — Benzoyläthylsulfoharnstoff $C^7H^5O_NH_CS_NHC^2H^5$, aus Benzoyläthylsulfocarbimid und Aethylamin. Prismen ohne Geschmack, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in siedendem Alkohol, sehr wenig löslich in Aether. Schmilzt gegen 134°. Entwickelt beim Erhitzen mit Kalilauge Ammoniak und Aethylamin; Wasser (120°) zerlegt in CO^2, H^2S, Aethylamin und Benzamid. Säuren spalten in Benzamid und Aethylaminsalz. Bei Entschwefelung mit gelbem HgO entsteht Benzoyläthylharnstoff; rhomboëdrische Krystalle vom Schmp. 192°. — Acetylphenylsulfoharnstoff [3]). Säuren spalten in Essigsäure und Anilin. Kalilauge zersetzt rasch. Oxalsäure und Essigsäure lösen in der Wärme unverändert. Das Bromhydrat ist $C^{14}H^{12}N^2O$ HBr. Schmilzt unter Zersetzung bei 270°. Gibt an feuchter Luft HBr ab; wird durch Ammoniak sofort wieder in den Sulfoharnstoff übergeführt. Chlorhydrat: ähnlich. — Benzoylphenylsulfoharnstoff gibt mit Salpetersäure Nitrobenzoylphenylsulfoharnstoff $NO^2_C^7H^4O_NH_CS_NHC^6H^5$. Schwachgelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; in Eisessig zu $^1/_{200}$ löslich. Schmilzt bei ca. 230° unter Zersetzung. Ob die Substitution in Benzoyl oder Phenyl stattgefunden, liess sich nicht constatiren. — Salicylphenylsulfoharnstoff, wurde aus Salicylsulfocarbimid und Anilin erhalten. Ist in Wasser vollständig unlöslich; schmilzt bei 191—192°. — Der dem besprochenen Benzoylbenzylsulfoharnstoff isomere Benzoyl-p-kresylsulfoharnstoff, $C^7H^5O_NH_CS_NH_C^6H^4_CH^3$, krystallisirt in Prismen vom Schmp. 165°. Salzsäurehaltiges Wasser (150°) zerlegt ersteren unter Bildung von salzs. Benzylamin, während letzterer Toluidinsalz liefert. — Benzoylnaphtylsulfoharnstoff, $C^7H^5O_NH_CS_NH_C^{10}H^7$. Gelbe Pris-

1) Ann. chim. phys. [5] **11**, 289. Vrgl. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 217.
2) Berl. Ber. **4**, 755.
3) Vgl. auch R. Schiff: Acetylphenylthiosinamin, Jahresb. f. r. Ch. 1876, 187.

men vom Schmp. 172—173°. Unlöslich in Wasser und Aether, in heissem Alkohol zu 1/50 löslich. Säuren zerlegen ihn selbst beim Sieden nicht; Wasser wirkt erst bei 170—180°. Gibt mit Salpetersäure z. Th. Nitrobenzoylnaphtylsulfoharnstoff. Kalilauge setzt Naphtylamin in Freiheit; HgO wirkt entschwefelnd.

Mit di- und trisubstituirten Aminen scheinen sich die Sulfocarbimide nicht zu verbinden.

Acetyl- und Butyrylsulfocyanat lösen sich in Alkoholen unter complicirter Zersetzung. — Benzoylsulfocarbimid vereinigt sich direct mit Alkoholen und Phenolen; es entstehen Benzoylsulfocarbamate. — Methylbenzoylsulfocarbamat, $C^7H^5O_NH_CS_OCH^3$. Concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmp. 97°, zersetzen sich bei 105°. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Aether. Zerfällt mit Wasser (bei 100°) in CO^2, H^2S, Methylalkohol und Benzamid. Bei 150° zerlegt Wasser unter Bildung von Ammoniak und Benzoesäure. Aehnlich wirkt Kalilauge. Gibt mit Metallsalzen Niederschläge. Bei Einw. von Natriummethylat oder alkoholischer Natronlösung erhält man Methylnatriumbenzoylsulfocarbamat, $C^7H^5O_NNa_CS_OCH^3$ in kleinen Krystallen. Analog wird ein Kaliumderivat erhalten. — Aethylbenzoylsulfocarbamat, analog erhalten; $C^7H^5O_NH_CS_OC^2H^5$, von Lössner[1]) als Benzoyläthyloxysulfocarbaminsäure ($C^7H^5O_NC^2H^5_SH$) beschrieben. Verhält sich den vorigen analog. Zerfällt schon bei 85°. — Amylbenzoylsulfocarbamat. Prismen, in Wasser und Alkohol löslich. — Phenylbenzoylsulfocarbamat, $C^7H^5O_NH_CS_OC^6H^5$. Mikroskopische Nadeln, Schmp. 93°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verhält sich, wie die vorigen.

Sulfoharnstoffe mit Säureradicalen. P. Miquel[2]) Acetylnaphtylsulfoharnstoff $C^2H^3O_NH_CS_NH_C^{10}H^7$, aus Naphtylamin und Acetylsulfocyanat, bildet farblose Nädelchen vom Schmp. 198°, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether. NaOH regenerirt $C^{10}H^7NH^2$. — Acetyl-p-kresylsulfoharnstoff, mittelst kryst. Toluidin erhalten: $C^2H^3O_NH_CS_NH_C^6H^2CH^3$, Nadeln vom Schmp. 175—176°. Löslich in Aether, leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Disulfoallophansäureäthyläther. (E. Blankenhorn[3])). Das

1) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 285.
2) Bull. soc. chim. **28**, 103. Vgl. Jahresb. oben.
3) J. pr. Ch. **16**, 358. Berl. Ber. 10, 445.

Einwirkungsproduct von Phosphorchlorür auf alkoholische Sulfocyankaliumlösung, dem L. Lössner [1]) die Formel $C^8H^{18}N^4S^4O$ gegeben, hat die Zusammensetzung $C^4H^8N^2S^2O$ und ist NH^2–CS–NH–CO–SC^2H^5. Die Verbindung entsteht auch bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Alkohol und Sulfocyankalium. — Prismatische Kryställchen von Perlmutterglanz, geruchlos, von eigenthümlich bitterem Geschmack. In kaltem Wasser unlöslich, nur schwierig davon benetzt. In kochendem Wasser und siedendem Aether etwas löslich; leicht löslich in siedendem Alkohol. Schmp. 170—175°, dem Zersetzungspunkt nahe. Die alkoholische Lösung gibt mit einer Reihe von Metallsalzen Niederschläge, die sich unter Bildung der Schwefelmetalle zersetzen. — Alkoholisches Ammoniak (bei 150°) spaltet in Sulfoharnstoff und Alkohol. Beim Erhitzen mit Alkohol (auf 160°) entsteht: CO^2, COS, Schwefel, $CNSNH^4$ und ein rothgelbes, nach Mercaptan riechendes Oel. Alkoholisches Ammoniak in der Kälte spaltet in Mercaptan, Harnstoff und Sulfoharnstoff. Anilin liefert Sulfoharnstoff, symmetrischen Diphenylharnstoff und Mercaptan. Bei Einwirkung von Barythydrat entstehen Kohlensäure, Sulfoharnstoff und Mercaptan.

Lässt man überschüssige Chlorwasserstoffsäure auf die alkoholische Sulfocyankaliumlösung einwirken so entsteht zum grössten Theil Xanthogenamid neben etwas Carbonylsulfäthylamin. — Analog bildete sich bei Anwendung von Methylalkohol und Methylsulfurethan und zwar hauptsächlich Carbonylsulfomethylamin (neben Methylxanthogenamid). Nadeln oder Prismen, leicht in Aether, weniger in Alkohol und heissem Wasser löslich, Schmp. 95—98°. Ammoniak spaltet in Methylmercaptan und Harnstoff; Anilin liefert Diphenylharnstoff, Ammoniak und Methylmercaptan. — Auch bei Einwirkung einer wässrigen Sulfocyankaliumlösung auf mit Chlorwasserstoff gesättigten Isobutylalkohol entsteht eine Gemenge von Isobutylxanthogenamid und Carbonylmonosulfoisobutylamin.

Selenharnstoffe. (P. Spica [2])). Benzylselenharnstoff, NH^2–CSe–NH–CH^2–C^6H^5, entsteht bei Einwirkung von salzs. Benzylamin auf Selenocyankalium. Krystallinisch, in Wasser, Alkohol und Aether löslich; leicht zersetzbar, schmilzt gegen 70°. — Dibenzylselenharnstoff, NH^2–CSe–$N(CH^2C^6H^5)^2$, mittelst salzs. Dibenzylamin erhalten. Dünne farblose Prismen oder sternartig gruppirte Nadeln, in Alkohol, Aether und heissem Wasser

1) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 197. 2) Gaz. ch. it. 7, 90.

leicht löslich; beginnen bei 150° sich zu zersetzen. — Zur quantitativen Bestimmung des Selens benutzt Spica conc. Salzsäure; es findet die Zersetzung statt nach:

$$NH^2_CSe_NHC^7H^9 + HCl = CNH + Se + NH^2C^7H^7\ HCl.$$

Harnsäuregruppe.

Arbeiten über die **Harnsäurereihe** von E. Grimaux [1]; bereits früher berichtet [2].

Harnsäure, Entstehung im Organismus der Vögel (Hans Meyer und M. Jaffe [3]).

Allantoïn, Verh. zu Furfurol, vgl. bei Harnstoff.

Nach L. Medicus [4] wird **Glyoxalylharnstoff (Lantanursäure, Allantursäure,)** [5] durch Kalilauge glatt in Harnstoff und glyoxylsaures (bezw. essigs. und oxals.) Kalium gespalten.

Dialursäure Salze (N. Menschutkin [6]).

Phenylhydantoïn. (P. Schwebel [7].) Beim Erhitzen von Phenylglycocoll und Harnstoff auf 150—160° entsteht das Phenylhydantoin, $CO\langle{NH_CO \atop N(C^6H^5)CH^2}\rangle$. Haarfeine, farblose Nadeln vom Schmp. 191—192°, in heissem Wasser und heissem Alkohol löslich. Löst sich in Alkalien und Ammoniak und wird durch Säuren wieder gefällt. Auf Zusatz von NH^3 gibt es einen weissen pulverigen Niederschlag mit $AgNO^3$, ebenso mit $BaCl^2$, während es weder Ag^2O, noch HgO löst; seine wässrige Lösung reagirt neutral. — Wenn man äq. Mengen von cyans. Kalium, schwefels. Ammonium und Phenylglycocoll einige Tage bei 40° in wässriger Lösung stehen lässt, erhält man reichlich Phenylhydantoïn. — Phenylhydantoïnsäure liess sich nicht erhalten.

Sulfhydantoïn bildet nach Ad. Claus und Neuhöffer [8] mit Chlor kein Additionsproduct, sondern wird in SO^4H^2, HCl, Essigsäure und Harnstoff gespalten. — Brom scheint analog zu wirken. — Bromäthyl wirkt in der Kälte nicht; erhitzt man das Gemenge beider mit Alkohol auf 130—140°, so entstehen Senfölessigäther, Aethyläther und NH^4Br. Dabei tritt auch der

1) Ann. chim. phys. [5] **11,** 356.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 280; 1875, 221. 222; 1876, 218; 221.
3) Berl. Ber. **10,** 1930.
4) Berl. Ber. **10,** 544.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 228; 1876, 221.
6) Mel. ph. ch. **9,** 545; Jahresber. f. r. Ch. 1876, 219.
7) Berl. Ber. **10,** 2045.
8) Berl. Ber. **10,** 824.

Geruch nach Mercaptan auf. — Alkoholisches Ammoniak spaltet (bei 130°) in Glycocollamid und Rhodanammonium.

Substituirte Sulfhydantoïne (P. J. Meyer [1]). Phenylsulfhydantoïn, $CS\langle{NH_CH^2 \atop N(C^6H^5)_CO}\rangle$, entsteht, wenn man man Chloracetanilid und Sulfoharnstoff in Alkohol gelöst auf dem Wasserbade erwärmt. Zuerst krystallisirt Sulfhydantoïn, und aus dem Filtrat lässt sich durch Wasser das Phenylsulfhydantoïn fällen. Entsteht auch, wenn man Phenylsulfoharnstoff mit Monochloressigäther in alkoholischer Lösung erhitzt, das gebildete Product alkalisch macht und wie oben behandelt. Kleine, glänzende, schwach gelbliche Nadeln oder Prismen, die bei 178° schmelzen; ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, in Aether und Säuren; mit Natronlauge bildet er ein schön krystallisirendes, sehr lösliches Natriumsalz. — Tolylsulfhydantoïn $CS\langle{NH_CH^2 \atop N(C^7H^7)_CO}\rangle$, analog aus Chloracettoluidid und Sulfoharnstoff erhalten, krystallisirt in kleinen glänzenden Nadeln oder Prismen, Schmp. 183°. — Ein zweites Phenylsulfhydantoïn scheint sich beim Zusammenschmelzen von Phenylglococoll und Sulfoharnstoff zu bilden.

Sulfhydantoïnsäure (Sulfocarbamidessigsäure), $HH^2_CS_NH_CH^2_COOH$. (R. Maly [2]) entsteht bei Einwirkung von Sulfoharnstoff auf eine Lösung von monochloressigs. Natrium oder Ammonium in der Wärme. Weisses, schweres Krystallmehl (mikrosk. 4- oder 6eckige Täfelchen und Säulen), in viel heissem Wasser löslich, sonst unlöslich. Löst sich in Alkalien und Säuren. Zersetzt sich beim Erhitzen. Die wässrige Lösung reagirt völlig neutral. Silbernitrat fällt die wässrige Lösung nicht; aber ein wenig NH^3 erzeugt dann gelbliche Flocken. Salze scheinen zu existiren, aber sehr unbeständig zu sein. Alkalien, auch Na^2CO^3, führen leicht in Sulfhydantoïn über. Ebenso die Säuren. Schon beim Umkrystallisiren der Säure findet der Uebergang partiell statt. Bezüglich des Verhaltens von Chloracetamid und Sulfoharnstoff wird die Angabe Mulder's [3]) bestätigt.

1) Berl. Ber. **10,** 1965.
2) Wien. Ber. **75,** II. 712. Ann. Ch. **189,** 380. Berl. Ber. **10,** 1849.
3) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 230.

Reihe der aromatischen Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n-6}.

Allgemeines.

Méhay[1]) behandelt die schon von Ladenburg vor längerer Zeit hervorgehobene **Unzulänglichkeit der Kekulé'schen Benzolformel,** bez. der Identität der 1. 2 und 1. 6 Stellung und schlägt als den passenderen Ausdruck der Constitution des Benzol die Formel von Claus vor. Neues ist in der Abh. nicht enthalten.

Benzolkohlenwasserstoffe. Die Entstehung bei der trockenen Destillation fasst Oscar Jacobson[2]) auf als einen Wiederaufbau aus einfacheren Zersetzungsproducten und zwar stellt er die Hypothese auf, dass sich ausser dem Acetylen noch das Allylen an diesen Synthesen betheiligt.

In der Thatsache, dass bis jetzt unter den gasförmigen Producten, welche gleichzeitig mit jenen Kohlenwasserstoffen durch trockene Destillation gebildet werden, das Allylen bisher noch nicht beobachtet worden ist, findet O. J. keinen Grund gegen die Annehmbarkeit seiner Hypothese. Einmal entgehe wohl das Allylen weniger leicht der Condensation, als das Acetylen und dann sei es in kleinen Mengen neben dem letzteren schwer erkennbar.

Die **Hydrogenisation des Benzols und seiner Homologen** hat Wreden wie früher[3]) bereits berichtet, einer erneuten Untersuchung unterzogen, deren ausführlicher Bericht[4]) nunmehr vorliegt. Darnach können Toluol, Benzol, Cymol gerade wie Isoxylol und Cumol nicht mehr als 6 Atome Wasserstoff aufnehmen, die hierdurch entstehenden Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n} sollen, da sie noch einen geschlossenen Kohlenstoffring enthalten, als Anhang an das Kapitel der Mutterkohlenwasserstoffe behandelt werden.

Synthese von Kohlenwasserstoffen, Ketonen etc. Durch Ver-

1) Monit. scient. [3] **7,** 96.
2) Berl. Ber. **10,** 853.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 104.
4) Ann. Ch. **187,** 153.

suche über die Einwirkung fein zertheilten Aluminiums auf organische Chlorverbindungen, welche anfangs sehr langsam, dann immer schneller unter Abspaltung von Salzsäure zersetzt werden, haben C. Friedel und J. M. Crafts [1]) gefunden, dass das bei dieser Reaction entstehende Aluminiumchlorid besonders lebhaft auf die Chlorverbindung einwirkt und zwar beruht die Einwirkung desselben darauf, dass es den Austritt von Salzsäure bewirkt, ohne selbst wesentlich verändert zu werden. Werden zu Amylchlorid, $C^5H^{11}Cl$, kleine Mengen wasserfreien Aluminiumchlorids gesetzt, so entweicht schon in der Kälte Salzsäure und ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welche durch Brom nicht absorbirt werden. Im Rückstande befinden sich neben unverändertem Aluminiumchlorid verschiedene, z. Th. sehr hoch siedende Kohlenwasserstoffe, deren Untersuchung noch aussteht. Einfacher gestaltet sich die Reaction wenn Aluminiumchlorid auf das Gemenge eines Kohlenwasserstoffs und eines organischen Chlorids wirkt. Setzt man zu Amylchlorid, welches in überschüssigem Benzol gelöst ist, Aluminiumchlorid in kleinen Portionen, so beginnt unter Salzsäureentwicklung eine regelmässig verlaufende Reaction; die Lösung theilt sich in zwei Schichten, deren obere das unangegriffene Benzol und Kohlenwasserstoff enthält, während die untere alles Aluminiumchlorid einschliesst. Das Hauptproduct der Reaction ist neben HCl Amylbenzol. — Wie die Chloride, so unterliegen auch die Bromide und Jodide der gleichen Reaction, wenn auch der Verlauf derselben nicht so glatt zu sein scheint. Aethyljodid und Benzol geben HJ und Aethylbenzol, aus Methylchlorid und Benzol erhält man Xylol, Mesitylen und Durol, welche sämmtlich von Fr. und Cr. isolirt worden sind. Benzylchlorid und Benzol liefern Diphenylmethan und zwar in reichlicherer Ausbeute als nach Zincke's Verfahren. Auch Körper, welche mehr als ein Atom Chlor enthalten, unterliegen mit Benzol und Aluminiumchlorid zusammengebracht der analogen Reaction. Wirkt letzteres auf Chloroform und Benzol, so erfolgt eine gleichmässige Salzsäureentwicklung. Ausser Nebenproducten, welche nicht näher untersucht sind, ist in grosser Menge Triphenylmethan entstanden, welches in dem über 350° siedenden Destillat sich befindet und durch Umkrystallisiren mit wenig Alkohol zu reinigen ist. Das Triphenylmethan ist identisch mit der von Kekulé und Franchimont aus Quecksilberdiphenyl und Chlorobenzol dargestellten Verbindung; nur wurde von den Verff. der Schmp. 95° statt 82,5° gefunden. Auf ganz analoge Weise wirkt Aluminiumchlorid auf CCl^4, welches in Benzol

---

1) Compt. rend. **84**, 1392; 1450.

gelöst ist ein, indem das bisher noch nicht mit Sicherheit bekannte Tetraphenylmethan gebildet wird. Dasselbe wird durch Destillation (es siedet weit über 300°) und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; es bildet kleine rhombische, bei 96° schmelzende Prismen. Säurechloride verhalten sich ebenso wie die obigen Chlorverbindungen. Lässt man auf Benzoylchlorid in überschüssigem Benzol Aluminiumchlorid einwirken, so entsteht als Hauptprodukt Benzophenon; Acetylchlorid liefert, wenn auch weniger reichlich Acetophenon. Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von Phtalylchlorid in Benzol werden zwei Producte gebildet: das eine ist Phtalophenon; $C^6H^4\langle{CO_C^6H^5 \atop CO_C^6H^5}$, welches aus heissem Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, bei 105° schmilzt und bei 320° unter einem Druck von 40 Mm. siedet; das andere Product ist mit Anthrachinon gleich zusammengesetzt, vielleicht identisch; da es in Alkohol ziemlich schwer löslich ist, kann es leicht vom Phtalophenon getrennt werden. Es bildet feine sublimirbare Nadeln; Schmp. 280—281°. Eine Lösung von Chlorbenzol in Benzol widersteht vollkommen der Einwirkung des Aluminiumchlorids; die Reaction ist also von der Beschaffenheit des Chlorids abhängig. Chlorkohlensäureäther und Benzol wirken bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nicht normal ein; es entweicht CO^2 und das gleichzeitige Aethylchlorid bildet mit Benzol Aethylbenzol. In einer dritten Note [1]) zeigen die Verff., dass nicht nur das Aluminiumchlorid, sondern auch andere Metallchloride ähnlich, also salzsäureentziehend wirken. Die von Zincke entdeckte Reaction (Einwirkung von Zink auf Kohlenwasserstoffe und gewisse Chloride) beruht auf der zunächst eintretenden Bildung von Chlorzink. Wird mit diesem eine Lösung von Benzylchlorid in Benzol erhitzt, so erhält man eine ziemliche Ausbeute an Diphenylmethan. Eisenchlorid wirkt schon in der Kälte auf diese Lösung in derselben Weise ein, wie Aluminiumchlorid, Eisenchlorür erst beim Erwärmen. Die Chloride des Magnesiums, Kobalts, Kupfers etc. waren, wenigstens innerhalb der Vertuchstemperatur, wirkungslos. Zur Erklärung der eigenthümlichen Wirkung des Aluminiumchlorids stellen Friedel und Crafts die Hypothese auf, dass in der ersten Phase der Reaction sich eine organische Aluminiumverbindung bildet, welche sofort unter Regeneration des Chlorids zersetzt werde; für den Fall, dass Benzol und Benzylchlorid zusammenwirken, dienen folgende Gleichungen zur Erläuterung der Hypothese:

---

1) Compt. rend. **85**, 74.

$$C^6H^6 + Al^2Cl^6 = HCl + Al^2Cl^5_C^6H^5.$$
$$Al^2Cl^5_C^6H^5 + (CH^2C^6H^5)Cl = Al^2Cl^6 + C^5H^5_CH^2_C^6H^5.$$

Beweise für die Richtigkeit der Hypothese sind noch nicht gebracht [1]).

In Gemeinschaft mit E. Ador [2]) beschreiben die beiden Autoren die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf $COCl^2$ und Benzol. Daran reiht sich dann noch eine Mittheilung von E. Ador und J. Crafts [3]) über die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Bei der ersteren Reaction entsteht wenig Benzoylchlorid und relativ viel Benzophenon und aus Toluol entsteht schliesslich das Keton, $CH^3_C^6H^4_CO_C^6H^4_CH^3$. Auf die erstere Reaction lässt sich eine sehr gute Methode zur Gewinnung des Benzophenons gründen. Bei Gelegenheit dieser Versuche haben die Verff. die Beobachtung gemacht, dass flüssiges Chlorkohlenoxyd leicht und in grosser Menge dargestellt werden kann, indem man eine in starker Kälte erzeugte Lösung des Gases in Benzol erwärmt und die Dämpfe in einem kalten Gefässe abgekühlt und verdichtet. Von Toluol wird Chlorkohlenoxyd noch reichlicher absorbirt als von Benzol. Bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine solche Lösung entsteht im Wesentlichen das von Weiler und Fischer entdeckte Dimethylbenzophenon [4]). Den Schmelzpunkt des Ketons fanden die Verff. bei 92°, den des Hydrürs bei 61 bis 61,5° und den der Toluylbenzoësäure, welche daraus durch Oxydation gebildet wird bei 228°. W. und F. gaben die resp. Schmpp. 95° für das Keton, 69° für das Hydrür und 222° für die Säure an. Aus dem Ergebniss eines Versuches, bei welchem eine grössere Menge von $COCl^2$ angewendet wurde um das Säurechlorid, das zweifellos das Zwischenproduct bei der Bildung des Ketons sein musste zu erhalten und bei welchem in der That das Chlorid der p-Toluylsäure, entstand, wenn es auch nicht isolirt wurde, schliessen die Verff., dass das Keton eine p-Verbindung sei, zumal das Keton sehr leicht beim Erhitzen mit Kalihydrat p-Toluylsäure gibt.

Die **Einwirkung des Chromoxychlorids**, CrO^2Cl^2, **auf einige organische Verbindungen** studirte A. Etard [5]). Toluol mit dem vierten Theil seines Gewichtes an CrO^2Cl^2 zusammengebracht reagirte schon in der Kälte, wobei nach Verlauf einiger Stunden sich Benzylchlorid und Bittermandelöl gebildet hatten. Hexan lieferte ähnlich behandelt eine kleine Menge einer Säure, welche wahrscheinlich ein kohlenstoffreicheres Glied der Fettsäurereihe war

1) J. pr. Ch. [2] **16**, 233.
2) Berl. Ber. **10**, 1854; Compt. rend. **85**, 673; Arch. sc. ph. nat. [2] **60**, 351.
3) Berl. Ber. **10**, 2173. Compt. rend. **85**, 1163. Arch. sc. ph. nat. [2] **60**, 503.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 429.
5) Compt. rend. **84**, 127; 391; Bull. soc. chim. **27**, 249.

und etwas mehr eines flüssigen, bei 145—150° siedenden Chlorids von der Formel $C^7H^{10}OCl$, welche Verbindung zur Gruppe der Ketone zu gehören scheint. Eisessig wurde erst bei 100° von CrO^2Cl^2 zersetzt, wobei sich neben freiem Chlor und Chlorchrom ein grünes, grünlichgelbes reflectirendes Chromsalz, das nach Zusammensetzung und Zersetzung die Formel $[Cr^2(C^2H^3O^2)^5]^2Cr^2O^7 + 8H^2O$ haben muss. Es erscheint also als ein saures chrom- und essigsaures Chromoxyd. Das Salz krystallisirt und liefert eine grüne, wässerige Lösung. Benzol (6 Thl.) wurde am Rückflusskühler mit CrO^2Cl^2 (1 Thl.) gekocht bis keine Salzsäure mehr entwich. Die schwarze Masse wird mit Wasser geschüttelt und sondert dann in der Ruhe eine aufschwimmende Oelschicht ab, welche sich durch schweflige Säure leicht Hychinon entziehen lässt und dann noch einen chlorhaltigen Körper zurückhält, die aber nach dem Abdestilliren aus dem Oelbade bei 125--130° einen Rückstand liefert; der beim Erkalten Chinonkrystalle abscheidet. Wird Nitrobenzol ebenso mit CrO^2Cl^2 behandelt wie oben das Benzol jedoch bis 150—160° erhitzt, so erhält man eine wässerige, alles Chrom enthaltende Flüssigkeit, die zunächst mit Alkali zersetzt wird zur Abscheidung alles Chroms. Die alkalische Lösung wird dann angesäuert, wobei ein Niederschlag von Nitrochinon, $C^6H^3(NO^2)O^2$ gefällt wird. Das Nitrochinon krystallisirt aus heissem Wasser in glänzend, gelblichen Blättchen; löslich in Alkohol, Chloroform und ohne Veränderung in siedender Kalilauge. Conc. Schwefelsäure löst es auf und zersetzt es. Schmp. 232°, wenig höher sublimirt es. Ammoniumsulfhydrat scheint es in ein saures Amid zu verwandeln. Phenol muss mit Schwefelkohlenstoff verdünnt werden, wenn man sein Verhalten gegen CrO^2Cl^2 studiren will, da es ohnediess zu heftig einwirkt. Man trägt langsam CrO^2Cl^2 mit CS^2 verdünnt in Phenol und CS^2 so lange ein, bis eine neue Portion kein Aufkochen mehr verursacht. Die Masse wird dann, wie oben beim Nitrobenzol beschrieben, weiter behandelt und es findet sich in der wässerigen Lösung der Hydrochinonäther, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\O_C^6H^4OH\end{matrix}\right.$, welcher ein amorphes, weisses, bei gegen 100° erweichendes Pulver darstellt. Durch Chromsäuremischung wird er in Chinon verwandelt. Chloroform gibt mit CrO^2Cl^2 Kohlenoxychlorid und Essigäther Essigsäure und Aldehyd.

Bei der Einwirkung von Chromoxychlorid auf Nitrotoluol entsteht Nitrotoluchinon (s. d.), auf p-Dibromchinon wahrscheinlich Dichlor-p-dibromchinon, woraus durch Natronlauge chloranilsaures Natrium (s. d.) erhalten wird. Bei diesen Reactionen tritt ebenso wie bei der Einwirkung des Chromoxychlorids auf viele andere aromatische Körper Ozon auf.

Was die in verschiedenen Punkten, von den früher von Carstanjen mit demselben Reagenz erhaltenen Resultaten, abweichenden Angaben Étard's [1]) betrifft, so glaubt letzterer, dass sie veranlasst seien durch die von Carstanjen angewandte Verdünnung des Chromoxychlorides mit Essigsäure. Verdünnungsmittel seien so viel als möglich auszuschliessen, da alle mehr oder weniger von Chromoxychlorid angegriffen werden.

Fr. Landolph [2]) untersuchte die **Einwirkung von Fluorbor auf einige organische Verbindungen.** Campher absorbirt das Gas und liefert beim Erhitzen mit demselben auf 250° viel Cymol neben hochsiedenden noch nicht untersuchten Stoffen. Ebenso wird Fluorbor von Anethol und Bittermandelöl absorbirt. Beide werden bei 250° zersetzt und liefern noch nicht näher untersuchte Producte. Chloral wird rasch in Metachloral verwandelt; Eisessig liefert, wie es scheint, Acetanhydrid. Aethylen verbindet sich mit $BoFl^3$ zu einer bei 126° siedenden an feuchter Luft zersetzlichen Flüssigkeit.

Eine **allgemeine Darstellungsmethode für aromatische Sulfone** wird von A. Michael und A. Adair [3]) angegeben: Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf ein Gemenge einer Sulfosäure und eines Kohlenwasserstoffs.

Zur **Darstellung von Nitrosoderivaten** empfehlen John Stenhouse und Charles E. Groves [4]) eine Lösung von Nitrosylsulfat, NO_SO^4H, in conc. SO^4H^2. Da man mit Hilfe einer solchen Lösung mit abgewogenen Mengen salpetriger Säure arbeiten kann, so erhält man noch höhere Ausbeuten.

Nitrosoverbindungen der Anilide lassen sich nach Otto Fischer [5]) nur aus den Aniliden der Fettsäureradicale darstellen, während Benzanilid diese Reaction nicht zeigt.

Amidoazoverbindungen bilden sich bei der Einwirkung von primären Aminen auf Diphenylnitrosamin. (Otto N. Witt [6])).

Diazokörper und tertiäre Amine liefern nach Peter Griess [7]) Azodoppelverbindungen, der Classe der gemischten Azoamidobenzole (siehe dort) angehörend, die bei den von G. zu den Reactionen benutzten Körpern statt der Gruppe $_NH^2$ die Gruppe $_N(CH^3)^2$ und $_N(C^2H^5)^2$ enthalten. (Einwirkung von secundären Aminen auf Diazoverbindungen [8])).

1) Compt. rend. **84,** 614.
2) Compt. rend. **85,** 39; Berl. Ber. **10,** 1313.
3) Berl. Ber. **10,** 583.
4) Ann. Ch. **188,** 360; Berl. Ber. **10,** 275. Ch. News **35,** 35.
5) Berl. Ber. **10,** 459. s. a. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 235.
6) Berl. Ber. **10,** 1309.
7) Berl. Ber. **10,** 525.
8) A. Baeyer und C. Jaeger s. Jahresb. f. r. Ch. 1874.

Die interessante Abhandlung von Fr. Goppelsroeder **„Electrochemische Studien über die Benzolderivate"** auf welche schon früher hingewiesen worden war [1]) ist nunmehr vollständig in deutscher Uebersetzung erschienen [2]).

Die **Bildung ätherschwefelsaurer Salze von Phenolen** durch Einwirkung von pyroschwefelsaurem Kalium auf Phenolkalium scheint nach E. Baumann [3]) bei allen aromatischen Verbindungen möglich, welche Phenolhydroxyle enthalten. Allen diesen Verbindungen ist gemeinsam die leichte Spaltbarkeit in SO^4H^2 und Phenol bei Einwirkung starker Mineralsäuren. Phenylschwefelsaures Kalium ist z. B. durch letztere so zersetzlich, dass es Szabó mit Erfolg zum Nachweis von Spuren von HCl benützt hat.

E. Baumann u. E. Herter [4]) berichten in einer längeren Abhandlung über die Bildung [5]) von **Aetherschwefelsäuren** und das **Verhalten einiger aromatischen Substanzen im Thierkörper.** Eine ausführliche Berichterstattung über diese interessante Abhandlung ist bei der Grenze, welche diesem Jahresberichte gesteckt ist, desshalb nicht statthaft, weil die beobachteten Resultate in erster Linie ein physiologisches Interesse habe. Doch dürfte es auch für die reine Chemie von hohem Interesse sein, dass das Verhalten gewisser isomerer Substanzen im Thierkörper im bestimmten Sinne von einander abweicht; ferner, dass sich im Thierkörper Reactionen ausführen, und directe genetische Beziehungen herstellen lassen, die der Chemiker ohne zu Hülfenahme des lebenden Organismus bisher vergeblich zu bewerkstelligen versucht hat. Es ist schon früher mitgetheilt worden, dass Phenol, welches dem Thierkörper applicirt wird, im Harn theilweise als Phenylschwefelsäure erscheint. Hiedurch wird der Gehalt des Harns an durch $BaCl^2$ direct nachweisbarer Schwefelsäure bedeutend herabgedrückt; doch kann die in Form von Aetherschwefelsäure vorhandene Schwefelsäure nach dem Kochen des Harns mit Salzsäure durch $BaCl^2$ gefällt werden. Vrff. bestimmen nun das Verhältniss dieser beiden Schwefelsäuremengen im Harn nach Application verschiedener aromatischer Stoffe und schliessen dann auf die Bildung oder Nichtbildung von Aethersäuren. In manchen Fällen war jedoch auch die Isolirung der Aethersäuren

---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 223; 244.

2) Dingl. pol. J. **221,** 75; **223**; 317; 634; **224,** 92; 209.

3) Berl. Ber. **10,** 687.

4) Z. phys. Ch. **1,** 244.

5) Die Verff. nennen diese Aetherbildung eine Synthese. Meines Wissens ist diese Bezeichnung reservirt für eine andere Art von Reactionen. Mit demselben Rechte könnte man sonst auch die Salzbildung eine »Synthese« nennen, und müsste streng genommen jede chemische Reaction, bei welcher aus einfachen, complicirten Molecülen entstehen als Synthese bezeichnen. St.

selbst möglich und konnte dann durch deren Spaltung in Schwefelsäure einestheils und eine aromatische Substanz andererseits bewirkt werden. Von einsäurigen Phenolen wurden untersucht Phenol, Kresol und Thymol, von mehrsäurigen Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon und Pyrogallol; ebenso wie diese liefern auch noch folgende Phenole Aethersäuren Tribromphenol, o-Nitrophenol und p-Amidophenol, während die Bildung einer Pikrinschwefelsäure und eines Aethers aus p-phenolosaurem Kalium nicht constatirt werden konnte. Interessant ist ferner das verschiedene Verhalten der drei Oxybenzoësäuren. p- und m-Oxybenzoësäure gehen im Thierkörper z. Th. in Aetherschwefelsäuren, z. Th. in Verbindungen über, welche den Hippursäuren analog sind, z. Th. passiren sie den Organismus unverändert. Ein kleiner Theil der p-Oxybenzoësäure zerfällt im Thierkörper in Phenol und CO^2 [1]), wesshalb das Auftreten von Phenylschwefelsäure nach Genuss von p-Oxybenzoësäure nicht überraschen konnte. Die o-Oxybensoësäure oder Salicylsäure gab nur eine der Hippursäure analoge Verbindung. Protocatechusäure liefert Aethersäure; Tannin nicht; Salicin gibt eine Aethersäure, wahrscheinlich des Saligenins. Dass Benzol im Thierkörper zu Phenol oxydirt wird, ist schon von Schultzen u. Naunyn [2]) beobachtet worden; es kann daher nicht befremden, dass nach Genuss von Benzol Phenylschwefelsäure im Harn gefunden wird. Anders verhält sich Toluol, welches nur Benzoësäure und Hippursäure liefert. Dass Benzoësäure keine Vermehrung der Aethersäure veranlasste, ist leicht begreiflich. Bei Benzamid war das Resultat zweifelhaft. Anilin und Indol gaben Veranlassung zur reichlichen Bildung von Aethersäuren, wobei sich Amidophenolschwefelsäure und Indican bildeten. Dimethylanilin verhält sich dem Anilin analog; p-Toluidin gab keine Aethersäure. Naphtalin dagegen relativ reichliche Mengen.

V. Merz und W. Weith [3]) haben eine grössere Anzahl von Versuchen angestellt, um die Bildung aromatischer Nitrile zu Wege zu bringen. Es zeigte sich, dass bei hohen Temperaturen die aromatischen Halogenkohlenwasserstoffe auf Cyanmetalle einwirken. Blutlaugensalz, mit Sand gemischt, wurde in einem schwer schmelzbaren Rohr stark erhitzt ohne zum Schmelzen zu kommen und während dessen wurden in verschiedenen Versuchen die Dämpfe von Chlorbenzol, Brombenzol, Dibrombenzol, Chlortoluol und Bromnaphtalin übergeleitet. In allen Fällen hatten sich mehr oder weniger grosse, jedoch immer geringe Mengen von Nitrilen gebildet. Bei anderen Versuchen

---

1) Baumann, z. phys. Ch. **1**, 65.

2) Reichert's und Du-Bois Reymond's Archiv. 1867, 340.

3) Berl. Ber. **10**, 746.

wurden Chlorbenzol und Bromtoluol mit Blutlaugensalz, Chlorbenzol Bromtoluol, Bromnaphtalin mit Cyanblei; Chlorbenzol, Brombenzol, Bromnaphtalin mit Cyansilber in Röhren auf 300—400° erhitzt; oder es wurden Jodbenzol, p- und o-Jodtoluol, sowie Jodnaphtalin mit Cyansilber auf 250—350° erhitzt. Immer entstanden wechselnde Mengen der entsprechenden Nitrile. Das Gleiche war der Fall als aromatische Kohlenwasserstoffe, Benzol, Naphtalin mit Cyanquecksilber auf 300—350° oder mit Cyangas erhitzt wurden. Im letzten Falle konnte namentlich die Bildung von Cyan- und p-Dicyanbenzol nachgewiesen werden. Aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Halogencyaniden, CNBr, CNJ konnten keine Nitrile gebildet werden. Es findet Einwirkung statt, aber es bildet sich z. B. aus Benzol und CNBr, Brombenzol, aus Naphtalin und CNBr, Bromnaphtalin aus Dimethylanilin und CNJ Joddimethylanilin.

Constitution der Diazoverbindungen. Griess[1]) hält seine Formel für Diazoamidobenzol, $C^6H^4=NH=NH=NH=C^6H^4$, gegenüber der Kekulé'schen Formel, $C^6H^5-N=N-NH-C^6H^5$ aufrecht, da letztere nicht von der Identität der folgenden Verbindungen Rechenschaft geben könne: $C^6H^5-N=N-NHC^6H^4Br$ und $C^6H^4Br-N=N-NHC^6H^5$ was erstere erlaube. Die Beweisführung von A. Baeyer und C. Jaeger[2]) zu Gunsten der Kekulé'schen Formel hält Griess nicht für stichhaltig und fasst die von A. B. und C. J. dargestellten Verbindungen das Diazobenzoldimethylamid und Diazobenzolaethylamid, um sie mit seiner Formel für Diazoamidobenzol in Einklang zu bringen folgendermassen auf:

$C^6H^4=NH=NH=NH=C^2H^4$ = Diazobenzolaethylamid.

$C^6H^4=NH=NH=NCH^3=CH^2$ = Diazobenzoldimethylamid.

Die Diazoverbindungen der Sulfobenzolsäuren sind nach H. Limpricht[3]) so constituirt, dass in ihnen 1 Atom N die Wasserstoffatome der Gruppen NH^2 und SO^3H in den Amidosulfobenzoësäuren vertritt. Nur mit dieser Annahme wird die von Beckurts[4]) bewerkstelligte Bildung einer Diazoverbindung aus der Amidotetrabromsulfobenzolsäure begreiflich. Die von Heinzelmann[5]) festgestellte Thatsache, dass sowohl die sauren als die neutralen Salze der Amidodisulfobenzolsäure Diazoverbindungen entsprechen, schienen diese Auffassung nicht zuzulassen, bis sich ergab, dass die aus sauren Salzen erhaltenen Diazoverbindungen identisch sind mit den aus neutralen Salzen erhaltenen. — Die Diazoverbindungen der Sulfobenzolsäuren sind nicht fähig mit Säuren Verbindungen einzugehen.

1) Berl. Ber. **10**, 528.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 250.
3) Berl. Ber. **10**, 1534.
4) Berl. Ber. **9**, 479. Ann. Ch. **181**, 225.
5) Ann. Ch. **188**, 173.

Die **Disulfoxyde** werden von C. Pauly und R. Otto[1]) als ätherartige Verbindungen von Thiosulfonsäuren aufgefasst, z. B. Benzoldisulfoxyd ist $C^6H^5SO^2\text{-}S\text{-}C^6H^5$ und p-Toluoldisulfoxyd ist $C^7H^7SO^2\text{-}S\text{-}C^7H^7$ und zwar stützt sich diese Auffassung auf die rasch und glatt erfolgende Zerlegung der Disulfoxyde in das Zinksalz der Sulfinsäure und das entsprechende Zinkmercaptid beim Erwärmen einer alkaholischen Lösung des Disulfoxydes mit Zinkstaub. Versuche diese Thioäther synthetisch darzustellen scheiterten bis jetzt, aber alle beobachteten Reactionen der Disulfoxyde finden durch obige Annahme eine einfache und befriedigende Deutung.

Watson Smith[2]) studirte gelegentlich einer Arbeit über Isodinaphthyl die Wirkung flüchtiger Metallchloride auf Benzol, Toluol und Naphtalin. Ein Gemische von Benzol mit Antimonchloriddampf durch eine glühende, mit Porzellanstückchen gefüllte Verbrennungsröhre geleitet ergab eine bedeutende Menge bei 70° schmelzenden und bei 243° siedenden Diphenyls. Eine reichlichere Ausbeute resultirte bei Anwendung von Zinnchlorid. W. S. glaubt, dass auf diese Weise leicht und schnell grosse Mengen von Diphenyl aus Benzol erhalten werden könnten. Die Reaction verläuft nach der Gleichung $4C^6H^6 + SnCl^4 = 2\begin{matrix}C^6H^5\\|\\C^6H^5\end{matrix} + 4HCl + Sn.$

Toluol mit Antimonchlorid erhitzt lieferte geringe Mengen eines rothen bei 270° siedenden Oeles, und eine dicke, gummiartige Masse, deren Siedepunkt bei 320° liegt. Naphtalin lieferte mit Antimonchlorid ungefähr ein Drittel seines Gewichtes von Isodinaphtyl.

Benzolderivate.

Oxydation von Benzol: Benzol mit Kaliumchlorat und verdünnter Schwefelsäure oxydirt ergibt nach F. Krafft[3]) Trichlorhydrochinon (als primäres Produkt), Trichlorchinon und Dichlorchinon (Schmp. 164°).

Berthelot[4]) beschreibt eingehender seine Versuche der Hydrirung des Benzols. Dasselbe wurde mit concentrirter wässriger Jodwassersäure erhitzt und gab folgende Kohlenwasserstoffe: C^6H^8, C^6H^{10}, C^6H^{12} und C^6H^{14}. B. schliesst noch einige theoretische Betrachtungen an, auf welche verwiesen sei.

1) Berl. Ber. **10,** 2183.
2) Ch. Soc. J. 1877, **1,** 551.
3) Berl. Ber. **10,** 797.
4) Compt. rend. **85,** 831; Bull. soc. chim. **28,** 497.

Chlorbenzol lieferte durch eine glühende Röhre geleitet unter starker Kohleabscheidung: Benzol Diphenyl, p-Chlordiphenyl, p-Dichlordiphenyl (J. G. Kramers [1])).

Chlorschwefel wirkt auf Benzol erst bei höherer Temperatur und dann rein chlorirend ein; es entstehen C^6H^5Cl, S u. HCl. (Schmid [2])

Die **Tri- und Tetrachlorbenzole** wurden von F. Beilstein und A. Kurbatow [3]) einer neuen Untersuchung unterworfen, deren Hauptresultat in der Entdeckung des noch fehlenden (1, 2, 3, 4) Tetrachlorbenozols bestand. Die Darstellungsmethoden, die die Vrff. anwandten, sowie die Eigenschaften der untersuchten Körper werden kurz angegeben. Unsymmetrisches Trichlorbenzol (1, 3, 4) beim Behandeln von Dichlorbenzol (Schmp. 42—43°) mit PCl^5 und aus p-m-Dichloranilin (Schmp. 71°5), sowie aus p-o-Dichloranilin (Schmp. 63°) beim Ersetzen der Amidogruppe durch Chlor gebildet. Schmp. 16°, Siedep. 213°. Thermometer in Dampf. Nitrotrichlorbenzol aus dem Trichlorbenzol (1, 3, 4) mit concentrirter NO^3H. Schmp. 58°. Trichlorbenzolsulfosäure entsteht beim Erwärmen von Trichlorbenzol (1, 3, 4) rauchender Schwefelsäure. $(C^6H^2Cl^3SO^2)^2Ba.2H^2O$, lange glänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. $(C^6H^2Cl^3SO^3)^2$ $Pb{\cdot}2H^2O$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen glänzenden Nadeln. $(C^6H^2Cl^3SO^3)^2Ca{\cdot}2H^2O$ glänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. Symmetrisches Trichlorbenzol (1, 3, 5) aus Trichloranilin schmilzt wie bekannt bei 63.°5 und siedet bei 208.°5) bei 763.8 mm. (Thermometer in Dampf). Beim Nitriren entsteht Mononitrotrichlorbenzol vom Schmp. 68°. Benachbartes Trichlorbenzol (1, 2, 3) aus dem in 50 procentiger Essigsäure leichtlöslichen Acetylderivat des Trichloranilins (1, 2, 3, 4), das durch Bromiren des Metachloracetanilides neben dem schwer löslichen Trichloracetanilid (1, 2, 4, 5) entsteht. Durch Kochen mit Aetznatron wird das Trichloranilin (1, 2, 3, 4) abgeschieden vom Schmp. 67,°5, das beim Behandeln mit Aethylnitrit das bei 53—54° schmelzende, bei 218—221 siedende benachbarte Trichlorbenzol liefert. Mononitrochlorbenzol (1, 2, 3, 4) bildet siedeglänzende, bei 55—56° schmelzende Nadeln.

Symmetrisches (gewöhnliches) Tetrachlorbenzol (1, 2, 4, 5) aus Trichloranilin (Schmp. 95—96° aus unsymmetrischem Trichlorbenzol) durch Ersatz der Amidogruppe durch Chlor. Mittelst

1) Ann. Ch. **189**, 135.
2) Berl. Ber. **10**, 403.
3) Berl. Ber. **10**, 270.

NO^3H erhält man neben Tetrachlornitrobenzol (Schmp. 98°) immer etwas Chloranil. Unsymmetrisches Tetrachlorbenzol (1, 3, 4, 5) aus gewöhnlichem Trichloranilin (NH^2 = 1, 2, 4, 6) durch Ersetzung von NH^2 durch Chlor. Dieser Körper bis jetzt nie rein erhalten, krystallisirt aus Alkohol, in dem er in der Kälte schwer löslich ist, in bei 50°—51° schmelzenden und bei 240° siedenden Nadeln. Mit NO^3H liefert er Nitrotetrachlorbenzol (NO^2 = 1, 2, 3, 4, 6.) Schmp. 21—22°. Benachbartes Tetrachlorbenzol (1, 2, 3, 4) aus Trichloranilin (NH^2 = 1, 2, 3, 4) vom Schmp. 67.°5 durch Ersetzung der Amidogruppe durch Chlor. Mit NO^3H entsteht Nitrotetrachlorbenzol (NO^2 = 1, 2, 3, 4, 5) Schmp. 63,°5, das mit Sn und HCl Tetrachloranilin (NH^2 = 1, 2, 3, 4, 5), Schmp. 118° ergibt, welches aus Ligroin in breiten Nadeln krystallisirt.

Perbrombenzol entsteht nach Ruoff[1]) leichter aus Bromanil mit PBr^5 als aus Benzol.

Benzonitril entsteht in reichlichen Mengen beim Durchleiten von Dimethylanilin durch glühende Röhren (R. Nietzki)[2])

m-Disulfocyanbenzol, $C^6H^4(SCN^2)$, erhielt S. Gabriel[3]) nach der von Billeter[4]) angegebenen Reaction durch Einwirkung von dem doppelten Molekul CNJ auf das Bleisalz des bei 27° schmelzenden m-Benzoldisulfhydrats in alkoholischer Lösung bei 100°. Die Verbindung stellt farblose, glasglänzende Nadeln dar, die bei 54° schmelzen und sich leicht in heissem Alkohol, Benzol, Aether, Nitrobenzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, schwerer in kaltem Alkohol lösen. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird sie ohne Zersetzung gelöst und kann durch Wasser wieder ausgeschieden werden. Nitrodisulfocyanbenzol mit Salpeterschwefelsäure aus der vorher beschriebenen Verbindung gebildet: Schmp. 150°—150,°5, krystallisirt aus siedendem Alkohol in Gestalt kurzer gelber Nadeln mit schiefer Endfläche, in kaltem Alkohol kaum löslich. In CS^2 wenig löslich, besser in heissem Eisessig, leicht in heissem Nitrobenzol; aus letzterem durch Alkohol wieder abscheidbar.

α-Dinitrochlorbenzol auf Carbanilid siehe Dinitrophenylanilin.

α-Dinitrochlorbenzol auf Sulfocarbamid siehe bei α-Dinitrophenylmercaptan.

α-Dinitrochlorbenzol reagirt nach Willgerodt[5]) nicht auf α-Dinitrophenylphenylimid (Dinitrophenylanilin.)

---

1) Berl. Ber. **10,** 403.
2) Berl. Ber. **10,** 474.
3) Berl. Ber. **10,** 184.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1874.
5) Berl. Ber. **10,** 1689.

Dinitro-p-dibrombenzol und einige seiner Derivate von Peter Towsend Austen [1]).

Oxydation von Anilin: Wird Anilin mit einem grossen Ueberschuss 10procentiger Kalilauge unter allmählichem Zusatz etwa der 8—9fachen Menge Kaliumpermanganats auf dem Wasserbad erwärmt und dann abdestillirt, so entweicht etwa die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak, etwa 30 % N finden sich als Azobenzol im Rückstand, welcher neben den Resten der $KMnO^4$ auch noch Oxalsäure enthält. Dass Ammoniak durch so verdünnte Lösung von $KMnO^4$, wie sie hier zur Anwendung kam, nicht oxydirt wird, ebenso wenig wie Azobenzol, haben besondere Versuche ergeben. Chinin soll in der gleichen Weise behandelt gleichfalls ca. die Hälfte seines Stickstoffs als Ammoniak abgeben (S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp [2])

Anilin. Einwirkung von SO^2Cl^2 siehe Trichloranilin, von $SO^2\left\langle\begin{matrix}Cl\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$ siehe Amidobenzolsulfosäure.

Rud. Fittig und Ernst Büchner, über Chlorbromanilin [3]) und Verhalten des p-Bromanilin beim Erhitzen [4])

H. Hübner und C. Frerichs [5]) beschreiben ein Verfahren zur directen Darstellung der drei Nitraniline. Anilinsulfat wird, in conc. Schwefelsäure gelöst, mit Salpetersäure, die mit viel conc. Schwefelsäure vermischt ist, zusammengebracht.

Monomethylanilin, dessen Bildung bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Anilin sowohl A. Kern [6]) als auch Paul Hepp [7]) nicht beobachten konnten, wurden nach einer neuen Methode von Paul Hepp gewonnen. 4 Theile trockenes Acetanilid, 1 Theil Natrium, 25 Theile über Natrium destillirtes Xylol werden am Rückflusskühler im Oelbad 2—3 Stunden auf 130° erwärmt. Die gebildete Natriumverbindung des Acetanilides, die als schwammige blendendweisse Masse den ganzen Kolbeninhalt fest erscheinen lässt, wird nach dem Erkalten durch etwas überschüssiges CH^3J zersetzt, schliesslich unter gelindem Erwärmen. Nach beendeter Reaction wird das Xylol grösstentheils abdestillirt, der Rückstand mit alkoholischem Kali einen Tag lang gekocht, der Alkohol abdestillirt, mit HCl neutralisirt, der Rest von Xylol mit Wasserdampf übergetrieben, schliesslich die Flüssigkeit wieder alkalisch gemacht, und abermals mit Wasserdampf destillirt. Es geht fast reines Monomethylanilin über, das

1) s. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 236. Sill. americ. J. **13,** 98.
2) Berl. Ber. **10,** 1936.
3) Ann. Ch. **188,** 14. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 245.
4) Ann. Ch. **188,** 23; Jahresber. f. r. Ch. 1875, 245.
5) Berl. Ber. **10,** 1716.
6) Berl. Ber. **10,** 195.
7) Berl. Ber. **10,** 327.

durch Erhitzen mit CS^2 wenig KOH und Alkohol vom Anilin befreit wird. Das Monomethylanilin siedet bei 190°—192°, A. W. Hofmann[1]) hatte 191°—192° gefunden.

Methylphenylnitrosamin, $C^6H^5NNOCH^3$, auf Zusatz von NO^2K-Lösung zu der Lösung von $C^6H^5NHCH^3HCl$ erhalten als Oel, das durch Destillation mit Wasserdampf rein gewonnen, eine hellgelbe, aromatisch riechende Flüssigkeit bildet. Monomethylacetanilid. Schmp. 101°—102°. A. W. Hofmann[2]) hatte früher den Schmp. 104° beobachtet; neuerdings[3]) gibt er den Schmp. 99,5° und den Siedep. 245° an. Monomethylbenzanilid, durch Einwirkung von C^6H^5COCl auf Monomethylanilin erhalten, schied sich aus den angewandten Lösungsmitteln als Oel aus, das bei längerem Stehen über SO^4H^2 zu wohlausgebildeten, glasglänzenden, monosymmetrischen Krystallen erstarrt, die bei 59° schmelzen.

Gegenüber Kern's Beobachtungen hält A. W. Hofmann seine früheren Angaben über die Bildung von Monomethylanilin durch Einwirkung von CH^3Br, CH^3J auf Anilin vollkommen aufrecht. Aus dem Reactionsprodukt wird das Anilin als Anilinsulfat weggeschafft. Von dem Dimethylanilin lässt sich die Monoverbindung durch Essigsäureanhydrid trennen. Auf diesem schon früher angegebenen Weg lassen sich aus dem anilinhaltigen Methylanilin des Handels leicht grosse Mengen von Dimethylanilin gewinnen, nur wird jetzt statt Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid angewandt und so die Bildung von salzsauren Salzen vermieden. Hofmann hat die quantitativen Verhältnisse der Einwirkung von CH^3Cl, CH^3Br, CH^3J auf Anilin genauer studirt.

Eine Behauptung Ad. Weber's[4]), dass beim Erhitzen von $C^6H^5N(CH^3)^2HCl$ kein Monomethylanilin gebildet würde, kann A. W. Hofmann nicht bestätigen; er konnte Monomethylanilin bei diesem Processe mit Leichtigkeit und in nicht unbeträchtlicher Menge nachweisen. Der Versuch verläuft also wie es die Theorie der substituirten Ammoniumverbindungen fordert.

Durch die Arbeiten von Kern und Paul Hepp veranlasst, haben E. Noelting und J. Boas Boasson[5]) gleichfalls die Einwirkung von Methylalkohol auf salzsaures Anilin und von Jodmethyl auf Anilin studirt und sie bestätigen die früheren Angaben von A. W. Hofmann sowie von Girard und de Laire[6]) vollständig.

---

1) Jahresber. f. r. Ch. **2**, 310.
2) l. c.
3) Berl. Ber. **10**, 599.
4) Berl. Ber. **10**, 588, 591. Berl. Monatsber. 1877, 374.
4) Berl. Ber. **10**, 765.
5) Berl. Ber. **10**, 795. Bull. soc. chim. **28**, 2.
6) Traité des matières colorantes.

Nach M. Pauly[1]) siedet das Monomethylanilin bei 184 bis 185°.

Dimethylanilin ergab beim Durchleiten durch eine glühende Röhre neben unveränderter Substanz etwa 25 pCt. Benzonitril, während ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas entwich (R. Nietzki.[2]) Mit HCl auf 280°—200° erhitzt geht es in Anilin über, ohne dass Monomethylanilin dabei beobachtet werden konnte. (A. Weber[3]). Vgl. Monomethylanilin.

Dimethylanilin mit Sulfurylchlorid zusammengebracht ergibt nach Wenghöffer[4]) wahrscheinlich ein Dichlordimethylanilin.

Aus Dimethylanilin hat Hannimann[5]) mit Chlorschwefel das leicht krystallisirende Dithiodimethylanilin, $(CH^3)^2N_C^6H^4_S^2_C^6H^4_N(CH^3)^2$, eine nahezu indifferente Verbindung erhalten. Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit CCl^4 oder $CHCl^3$ auf resp. 180° oder 230° entstandenes Carbotetra-Dimethylanilin $C[_C^6H^4_N(CH^3)^2]^4$ bezw. Formonyltridimethylanilin, $CH[_C^6H^4_N(CH^3)^2]^3$; beides ausgesprochene Basen, die in weissen Blättchen krystallisiren, bei 81° und bei 83° schmelzen und einander sehr ähnlich. Die erste gibt mit mässig verdünnter Schwefelsäure beim Kochen, mit conc. HCl bei 230° CO^2, die letztere CO. HCl erzeugt weiter noch CH^3Cl und Anilinchlorhydrat. Mit $SnCl^4$ gibt Dimethylanilin nur eine Doppelverbindung $2[C^6H^5_N(CH^3)^2HCl]SnCl^4$ (?).

m-Monobromdimethylanilin wurde von A. Weber[6]) genauer untersucht. Den früher[7]) bereits gemachten Angaben sind folgende nachzutragen: Sdp. 247° (Bar. 722 Mm.). Durch kochende Natronlauge, sowie durch siedende concentrirte HCl erleidet es keine Veränderung, wohl aber wird es beim Erhitzen mit letzterer auf 180 bis 200° entmethylirt. Hierbei entsteht neben etwas Bromphenol, hauptsächlich m-Bromanilin.

Monojoddimethylanilin, $C^6H^4JN(CH^3)^2$, entsteht nach A. Weber[8]) durch Vermischen von Lösungen von Jod und von Dimethylanilin in CS^2, wobei schwache Erwärmung erfolgt. Schmp. 79°. Ihr Chlorhydrat gibt ein sehr schön krystallisirendes Doppelsalz $2[C^6H^4JN(CH^3)^2\ HCl]PtCl^4$. Durch Natronlauge lässt sich Monojoddimethylanilin nicht spalten, aber beim Erhitzen für sich entsteht fast momentan bei einer über dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur unter lebhafter Reaction eine dunkle in Alkohol mit

1) Ann. Ch. **187**, 205.
2) Berl. Ber. **10**, 474.
3) Berl. Ber. **10**, 765.
4) J. p. Ch. [2] **16**, 462.
5) Berl. Ber. **10**, 403, 1235.
6) Berl. Ber. **10**, 763.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 246.
8) Berl. Ber. **10**, 765.

violetter Farbe lösliche Masse (vielleicht das Trijodhydrat des tetramethylirten Rosanilins).

Mononitrodimethylanilin, $C^6H^4(NO^2)N(CH^3)^2$, (1.4) von Weber[1]) dargestellt durch allmählichen Zusatz der theoretischen Menge NO^3H zu Dimethylanilin, das in der 10—12fachen Menge Eisessig gelöst ist. Durch Fällen mit H^2O, Kochen mit Alkohol unter Zusatz von Thierkohle, erhält man gelbe Nadeln, die von einer zinnoberrothen, in Alkohol schwer in Benzol leichter löslichen Substanz ohne Mühe getrennt werden. Lange, stahlblau glänzende, gelbe Nadeln. Schmp. 163°; ohne basische Eigenschaften. Von Kalilauge wird die Substanz nicht angegriffen, von HCl bei 180—200° unter Bildung von CH^3Cl verharzt. Das Zinndoppelsalz des salzsauren p-Amidodimethylanilins, $C^6H^4(NH^2)N(CH^3)^2$ (1.4) $2HCl \cdot SnCl^2$, wird durch die energische Reaction von Sn und HCl auf das Mononitrodimethylanilin gebildet und durch Eindampfen der farblosen Lösung krystallinisch erhalten. Bildet umkrystallisirt glänzende Würfel. Durch H^2S wird abgeschieden: $C^6H^4(NH^2)N(CH^3)^2$ 2HCl, das aus der salzsauren Lösung in weissen, sehr zerfliesslichen Blättchen krystallisirt. Die farblose Lösung wird durch Oxydationsmittel z. B. Fe^2Cl^6 oder $PtCl^4$ schon in der Kälte intensiv und prächtig roth bis violett gefärbt. Durch Zersetzung des Chlorhydrates mit Natronlauge, Extraction mit Aether und Destillation wird das freie Amidodimethylanilin als farbloses Oel erhalten, das sich indessen rasch bräunt und zu einer schmierigen Masse wird. Leitet man über das auf 180° erhitzte salzsaure p-Amidodimethylanilin trocknen HCl, so entweicht CCl^3H und aus der wässerigen Lösung der Reactionsmasse fällt H^2SO^4 schwefelsaures p-Phenylendiamin, (Schmp. der freien Base 137°, lässt sich in Chinon überführen).

Dinitrodimethylanilin, $C^6H^3(NO^2)^2N(CH^3)^2$, wird durch Einwirkung von NO^3H auf in 6—7 Theilen Eisessig gelöstes Dimethylanilin erhalten. Aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 77° krystallisirt zu erhalten.

Diphenylamin in alkoholischer Lösung nitrirt liefert nach R. Gnehm und G. Wyss[2]) einen von Tetra- und Hexanitrodiphenylamin verschiedenen, über 200° schmelzenden noch nicht genauer untersuchten Körper.

Diphenylnitrosamin reagirt nach O. N. Witt[3]) selbst bei grossem Ueberschuss von Anilin so heftig auf dasselbe, dass neben

---

1) Berl. Ber. **10**, 760. vgl. a. Schraube. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 247; A. Weber Jahresb. f. r. Ch. 1875, 248.

2) Berl. Ber. **10**, 1323.

3) Berl. Ber. **10**, 1309.

Amidoazobenzol beträchtliche Mengen Schmieren entstehen, als Nebenproduct wurden ausserdem prächtige, rubinrothe, federige, in Alkohol unlösliche Krystalle bemerkt. Nach mehrstündigem Stehen einer Lösung gleicher Molecule Diphenylnitrosamin und salzsaurem Anilin in dem doppelten Gewicht reinen Anilins und Beendigung der Reaction durch Erwärmen erfolgt die Bildung von Phenylazoamidophenyl (Amidoazobenzol) fast quantitatitiv. Die oben erwähnten granatrothen Krystalle erhält man nach O. N. W. am besten folgendermassen: 10 gr. Amidoazobenzol, 10 gr. Diphenylamin, 10 gr. salzsaures Anilin und 200 gr. Anilin werden während $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 120—125° erhitzt; man lässt auf 60° erkalten, setzt das gleiche Volum Alkohol zu und lässt 24 Stunden stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Alkohol gewaschen und aus der zehnfachen Menge Anilin umkrystallisirt. Die Substanz schmilzt bei 236° und erstarrt weit unter ihrem Schmelzpunkt. Prächtig rubinrothe platte Nadeln von ausserordentlichem Glanze. In concentrirter SO^4H^2 mit sehr intensiver, charakteristischer, violetter Färbung löslich. Wahrscheinlich bildet sich dieser Körper, dem die Formel $C^{36}H^{29}N^5$ zukommt aus 2 Mol. Diphenylamin und einem Mol. Amidophenylazophenyl (Amidoazobenzol) unter Reduction eines zweiten Mol. dieses letzteren. Bestätigte sich diese Voraussetzung und besitzt der Körper folgende Constitution:

$$(C^6H^5)^2{=}N{-}N\begin{cases}C^6H^4N^2C^4H^5\\ N{=}(C^6H^5)^2\end{cases}$$

so ist er der erste Repräsentant einer neuen Körperklasse, für die O. N. W. wegen der aus drei gleichmässig gebundenen Stikstoffatomen bestehenden Kette, den Namen Triazoverbindungen vorschlägt. Lässt man einen Körper wie p-Toluidin auf Diphenylnitrosamin wirken, bei dem die Umwandlung des primär entstehenden Azoamidokörpers in einen Amidoazokörper unmöglich ist, so entsteht der erstere: Diphenylnitrosamin mit dem vierfachen Gewichte p-Toluidin zusammengeschmolzen und auf 100° erhitzt, lässt Ströme von Wasserdampf entweichen. Reductionsproduct mit warmer, verdünnter Essigsäure gewaschen, in Ligroïn gelöst, getrocknet und filtrirt, ergibt sofort fast reines p-Diazoamidotoluol vom Schmp. 115,5—116°.

Nitroderivate des Dipyenylamins wurden von Peter Towsend Austen untersucht. Ueber diese Untersuchung ist früher [1]) bereits referirt, die jetzt veröffentlichte Abhandlung [2]) über dieselbe, enthält am Schlusse eine vollständige Zusammenstellung der bekannten Nitrodiphenylaminderivate mit Angabe der Darstellungsmethoden, der Eigenschaften und der Entdecker.

1) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 317. 2) Sill. amer. J. **13**, 279.

Dinitrophenylanilin, $C^6H^5_HN_C^6H^3(NO^2)^2$, entsteht bei der Einwirkung von α-Dinitrochlorbenzol auf Carbanilid bei 200° und Anwesenheit von Wasser. Ersetzt man das Wasser durch Alkohol, so bildet sich gleichzeitig noch ein schwer erstarrendes, bei 48° schmelzendes Nebenproduct. (Willgerodt [1])).

Tetranitrodiphenylamin wird nach R. Gnehm und G. Wyss [2]) gebildet bei der Einwirkung von NO^3H auf eine Lösung von Diphenylamin in Eisessig; dieselbe Verbindung wird auch bei Ersetzung des Diphenylamins durch Methyldiphenylamin erhalten, aber die Reindarstellung ist mühsam. Löst man dagegen Nitrosodiphenylamin in 10 Theilen Eisessig und tropft in die erhitzte Lösung langsam 3—5 Theile NO^3H, so erhält man beim Eingiessen in Wasser einen Niederschlag, der durch Lösen in Natronlauge und Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt wird. Gelbe durchsichtige Nadeln oder Prismen vom Schmp. 192°; verbrennen beim Erhitzen an der Luft lebhaft aber ohne Explosion. Löst sich beim Erhitzen mit Natron- oder Kalilauge mit scharlachrother Farbe, beim Erkalten scheiden sich feine Nadeln ab, die jedoch kein Salz sind und beim Auswaschen oft eine rasche Farbenveränderung zeigen. Die Tetranitroverbindung färbt Seide und Wolle direct, sie ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Essigsäure und Alkalien wenig löslich. Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid wirken selbst beim Erhitzen unter Druck nicht darauf ein. Sn und HCl liefern leicht durchsichtige Prismen eines Zinndoppelsalzes aus dem man mit H^2S im CO^2-Strom das leicht lösliche, farblose, salzsaure Salz einer sehr zersetzlichen Basis erhält, die mit Natronhydrat in fast weissen, aber bei Berührung mit Luft sofort blau werdenden Flocken ausfällt. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes färbt sich an der Luft rothviolett. $PtCl^4$ erzeugt eine dunkelviolette Färbung, nach einiger Zeit bildet sich ein dunkel gefärbter Niederschlag. Fe^2Cl^6 färbt die Lösung sofort dunkelviolett; $SnCl^4$: nach einiger Zeit schmutzig braunroth; Chromsäure: violett, schmutzig brauner Niederschlag; Natriumnitrit: im ersten Moment blau, dann roth, nach kurzer Zeit brauner Niederschlag; Chlorkalk: violett, dann brauner Niederschlag: Jodlösung: dunkelviolett, schmutzigbrauner in Berührung mit Luft blau werdender Niederschlag. NH^3 verhält sich ähnlich wie NaOH nur wird der blau gewordene Niederschlag allmählich zu einer tiefblauen Flüssigkeit gelöst.

Unter dem Namen Aurantia wurde vor etwa 2 Jahren von der Berliner Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation eine Substanz

---

1) Berl. Ber. **10**, 1689. 2) Berl. Ber. **10**, 1318.

in den Handel gebracht, die R. Gnehm [1]) als identisch mit dem Ammoniumsalz des Dipikrylamins erklärte. Das Salz sowie die Säure sind früher [2]) bereits von R. G. beschrieben worden, neuerdings findet er den Schmp. der letzteren bei 238° statt bei 233—234°, wodurch die Identität seines Dipikrylamins mit dem von Peter Townsend Austen [3]) nach einer von der Gnehm'schen verschiedenen Methode erhaltenen Dipikrylamin ziemlich zweifellos festzustehen scheint. Das Ammoniumsalz besitzt die Eigenschaft Seide und Wolle prachtvoll orange zu färben. R. G. stand seiner Zeit von der Einführung der Substanz in die Färberei ab, da sie sowohl als das Dipikrylamin selbst und andere Salze desselben die Eigenschaft besitzen auf die Epidermis einen starken Reiz auszuüben, Exantheme zu erzeugen, die etwa denjenigen zu vergleichen sind, welche künstlich durch Einreiben von Crotonöl oder Brechweinsteinsalbe hervorgebracht werden. C. A. Martius [4]) erwiedert, dass er diese giftigen Wirkungen bei seinen mit der Fabrikation von Aurantia beschäftigten Arbeitern und Chemikern nie hätte beobachten können. R. Gnehm [5]) erhält jedoch seine darauf bezüglichen Angaben in ihrem vollen Umfang aufrecht.

Dinitrotribromdiphenylamin, $C^{12}H^{6}N(NO^{2})^{2}Br^{3}$, entsteht nach R. Gnehm und G. Wyss [6]) beim Nitriren einer kochenden Lösung von 1 Theil Tetrabromdiphenylamin mit 1—2 Theilen $NO^{3}H$. Durch Reinigen mit Natronlauge, Alkohol und Eisessig erhält man den bei 209—210° schmelzenden Körper in glänzenden, flimmernden, gelbgefärbten Blättchen oder Prismen.

Nitrosoformanilid, $C^{6}H^{5}\text{-}N(NO)\text{-}CHO$, fällt aus der mit salpetriger Säure behandelten Lösung von Formanilid in Eisessig beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser in schönen, gelblich weissen, sehr zersetzlichen Nadeln. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Schmp. etwa bei 38°. (Otto Fischer [7])).

Acetanilid durch glühende Röhren geleitet lieferte Diphenylharnstoff (R. Nietzki [8])). Bei der Einwirkung von Sulfurchlorid liefert es nach Wenghöffer's vorläufiger Mittheilung [9]) einen Körper, $C^{8}H^{7}NSO^{3}$, vom Schmp. 121°, der jedoch bei keiner späteren Darstellung [10]) wieder erhalten werden konnte, bei denen nur Dichloracetanilid [11]) (Schmp. 143°) und Monochloracetanilid [12]) (Schmp. 162°) resultirten. Völlig reines Aethylschwe-

1) Berl. Ber. **9,** 1245.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 318.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 318.
4) Berl. Ber. **10,** 1247.
5) Berl. Ber. **10,** 1557.
6) Berl. Ber. **10,** 1323.
7) Berl. Ber. **10,** 959.
8) Berl. Ber. **10,** 476.
9) Berl. Ber. **10,** 443.
10) J. pr. Ch. [2] **16,** 459.
11) F. Beilstein und A. Kurbatow Jahresb. f. r. Ch. 1875, 244.
12) Otto N. Witt. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 245.

felsäurechlorid ist auf Acetanilid wirkungslos, hat ersteres dagegen längere Zeit gestanden, so findet Einwirkung auf Acetanilid statt. Das in Alkohol gelöste, mit Wasser gefällte, Reactionsproduct krystallisirt aus Aether in prachtvollen, massiven, sternförmig gruppirten, weissglänzenden Nadeln von der Zusammensetzung und, da sie bei der Oxydation Chinon liefern, wahrscheinlichen Constitution: $SO^2(C^6H^4NHC^2H^3O)^2$.

Nitroacetanilid oder Nitranilin (1 Acq.) in mit NO^3H versetzten wässerigen Lösung mit KNO^2 behandelt, scheidet nach Armand Müller[1]) beim Versetzen mit conc. Ammoniak unter lebhafter Stickstoffentwicklung einen intensiv roth gefärbten krystallinischen Körper aus, während die intensiv gelb gefärbte Mutterlauge u. A. Diazoamidonitrobenzol enthält. Sämmtliche Eigenschaften stimmen mit denjenigen überein, die Vogel[2]) für seinen gelben Farbstoff »Zinalin«, den er aus Rosanilinsalzlösungen durch Einwirkung von N^2O^3 darstellt, angibt. A. M. hält den Körper für Phenol-di-diazonitrobenzol. $C^{18}H^{13}N^5O^3$, und rechnet diesen Farbstoff zu der Körperklasse der Phenol-Azotamine. Als Darstellungsmethode empfiehlt A. M. eine Lösung von 1 Theil Acetanilid in 8 Theilen NO^3H auf 75° zu erhitzen, nach beendigter Reaction mit dem gleichen Volum kochenden Wassers zu versetzen, durch Glaswolle zu filtriren und das Filtrat mit KNO^2 und NH^3 wie oben zu behandeln.

β-Dinitroacetanilid, $C^6H^3{<}^{(NO^2)^2}_{NHCOCH^3}$, bildet sich nach H. Salkowski und C. Rudolph[3]) leicht beim Erwärmen von β-Dinitroanilin mit Acetylchlorid am Rückflusskühler. Die Verbindung krystallisirt aus Eisessig in feinen farblosen Nadeln; Schmp. 197°. Beim Reduciren dieser Substanz mit Zinn und Salzsäure bildet sich ein Salz, welches mit dem salzsauren Aethenyltriamidobenzol (siehe dieses) grosse Aehnlichkeit hat.

Acetylphenylnitrosamin liefert nach Armand Müller[4]) mit primären Aminen Amidoazokörper (z. B. mit Anilin Amidoazobenzol s. d.).

Nitrosooxanilid, $C^6H^5N(NO)\text{-}CO\text{-}CO\text{-}NH\text{-}C^6H^5$, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, unlöslich in Wasser. Krystallisirt aus Eisessig in Nadeln, die bei 86° schmelzen. Es ist etwas beständiger als die Nitrosokörper der Anilide der einbasischen Fettsäuren. Verpufft nur schwach (O. Fischer[5])).

---

1) C.Bl. 1877. 204.
2) C.Bl. 1865. 740.
3) Berl. Ber. **10,** 1695.
4) C.Bl. 1877. 223.
5) Berl. Ber. **10,** 960.

Monochloracetanilid, $C^6H^5NHCH^2ClCO$, erhielt O. Cech [1]) indem er monochloressigsaures Anilin entstanden unter Wärmeentwicklung durch Vermischen gleicher Molekule Anilin und Monochloressigsäure, als gelber Krystallbrei mit P^2O^5 erhitzte. Das Reactionsproduct mit Wasser ausgekocht unter Zusatz von Thierkohle liefert nach dem Filtriren beim Erkalten einen in feinen Nadeln und Flocken krystallisirenden Körper, der bei 134° schmilzt und unzersetzt sublimirt. Dies entscheidet zwischen Tommasi [2]) der den Schmp. des Monochloracetanilids zu 97°, Pinner und Fuchs [3]) die ihn zu 82° und P. J. Meyer [4]) der ihn zu 134° angab zu Gunsten des letzteren.

o-Dichloranilin, $C^6H^3Cl(3)Cl(4)NH^2(1)$, lehrten A. Beilstein und A. Kurbatow [5]) darstellen. Acet-m-chloranilid löst man in 3 Theilen 90 procentiger Essigsäure und leitet 2 Mol Chlor hindurch. Man zersetzt die Anilide mit NaOH, gibt zu dem Gemisch der freien Basen äquivalente Mengen SO^4H^2 und destillirt mit Wasserdampf. Versetzt man den Retortenrückstand mit NaOH, so geht o-Dichloranilin über, das man nur noch einmal mit Ligroïn zu krystallisiren hat. Die öligen Basen des Destillates werden durch verdünnte HCl von Trichloranilin befreit und fractionirt. Aus dem bei 250° bis 260° übergehenden Antheil kann mit Leichtigkeit p-Dichloranilin $C^6H^3Cl(3)Cl(6)NH^2(1)$ gewonnen werden. o-Dichloranilin entsteht auch beim Reduciren von Nitro-o-Dichlorbenzol. Krystallisirt aus Ligroïn in dem es schwer löslich ist, in langen glänzenden Nadeln. Schmp. 71,°5; Sdp. 272°. Es ist eine verhältnissmässig starke Base, die sich durch die Diozoverbindung in das unsymmetrische, gewöhnliche Trichlorbenzol überführen lässt. Acet-odichloranilid, $C^6H^3Cl^2NH(C^2H^3O)$, krystallisirt aus 50procentiger Essigsäure in kleinen Nadeln. Schmp. 120°5. Benachbartes o-dichloranilin, $C^6H^3Cl(2)Cl(3)NH^2(1)$, wurde als Nebenproduct bei der Darstellung von m-Chlornitrobenzol aus Nitrobenzol bei Gegenwart von $SbCl^5$ aus den höher siedenden Fractionen 250°—270° erhalten durch Reduction mit Sn und HCl. Durch HCl wurden die Basen von $C^6H^2Cl^4$ und C^6HCl^5 getrennt und fractionirt. Die bei 240—250° und 250—260° siedenden Antheile wurden in eine Kältemischung gebracht, wodurch p-Dichloranilin abgeschieden wurde. Die abgepressten Basen wurden in verdünnter HCl unter Erwärmen gelöst und aus dem beim Erkalten sich ausscheidenden salzsauren Salz die neue Base abgeschieden,

---

1) Berl. Ber. **10**, 1376.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1873. 226.
3) Berl. Ber. **10**, 1058.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 192.
5) Berl. Ber. **10**, 2089.

die mittelst der Acetylverbindung völlig rein erhalten wurde. Die freie Base schmilzt bei 23°—24° und siedet bei 252°. Erstarrt nach dem Schmelzen zu grossen Prismen. Leicht löslich in Alkohol und 50 procentiger Essigsäure, schwer löslich in Ligroïn. Lässt sich in benachbartes Trichlorbenzol überführen. Benachbartes Acet-o-dichloranilid, $C^6H^3Cl^2NH(C^2H^3O)$ aus 50 procentiger Essigsäure, dann aus Benzol in langen Nadeln krystallisirt. Schmp. 156—157°. Sehr schwer löslich in Ligroïn.

Nun sind ausser dem benachbarten m-Dichloranilid $C^6H^3Cl(6)Cl(2)NH^2(1)$ alle Dichloraniline bekannt.

Dichloracetanilin, $C^6H^5NH_CHCl^2CO$, wird nach C. O. Cech [1]) auf folgende Weise erhalten: Dichloressigsaures Anilin (siedenglänzende Nadeln) entstanden durch Versetzen von Dichloressigsäure und Anilin, wird mit P^2O^5 längere Zeit erhitzt. Beim Auskochen mit Wasser erhält man einen braunen krystallinisch erstarrenden Körper, der sich in Alkohol und Aether löst und aus siedendem Wasser in weissen, atlasglänzenden Krystallschuppen krystallisirt. Schmp. 117—118°. Löslich in Natronlauge, HCl fällt daraus das Dichloracetanilid wieder in Krystallen. Digerirt man Dichloracetamid (Schmp. 98°) längere Zeit mit Anilin, so erhält man eine braune, harzige Masse, die krystallinisch erstarrt, und nach Behandlung mit HCl aus siedendem Wasser umkrystallisirt, weisse, atlasglänzende Krystallschuppen von reinem Dichloracetanilid liefert. Das Dichloracetanilid nach diesen beiden Methoden dargestellt ist identisch einmal mit dem von Pinner und Fuchs [2]) bei der Einwirkung von Anilinacetat auf Chloralacetylcyanid (s d.) dann mit dem von O. Cech [3]) durch Einwirkung von Anilin auf Chloralcyanidcyanat erhaltenen Körper, dessen Constitution gemäss der von Pinner und Fuchs für diesen Körper gegebenen Interpretation festgestellt ist.

Trichloranilin vom Schmp. 80° erhielt Wenghöffer [4]) bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Anilin; durch NO^2H resultirte daraus ein Trichlorbenzol vom Schmp. 63°—64° (1, 2, 5).

Aus Jodcyan und Diamidobenzol haben H. Hübner und C. Frerichs [5]) eine Base dargestellt, der sie jetzt [6]) auf Grund einiger Versuche die Formel $C{\begin{matrix}=\\=\end{matrix}}\left(\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\rangle C^6H^4\right)^2$ geben. Aus Jodcyan und Benzanilid hat Rabe nun Jodbenzanilid, Schmp. 210° erhalten. p-Nitranilin gab Carbo-p-nitrotetra-

1) Berl. Ber. **10**, 1265.
2) Berl. Ber. **10**, 1063.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1876. 205.
4) J. pr. Ch. [2] **16**, 448.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 211.
6) Berl. Ber. **10**, 1715.

imidobenzol, $(C^6H^4NO^2NH)^4C$, von dem einige Salze beschrieben werden. Eine entsprechende m-Verbindung wird gleichfalls beschrieben.

Acetyläthenyltriamidobenzol, $C^6H^3\begin{cases}NHCOCH^3\\NH\\N\end{cases}\!\!>C^2H^3 + 3H^2O$. Kocht man nach H. Salkowski und C. Rudolph[1]) Triamidobenzol mit der doppelten Menge Eisessig etwa 10 Stunden lang am Rückflusskühler, löst das Reactionsprodukt in Wasser und vertreibt die überschüssige Essigsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, so krystallisirt beim Erkalten die obige Verbindung in prismatischen, meist zu Drusen vereinigten Krystallen, welche sich ungemein leicht in heissem Wasser, äusserst schwierig in kaltem lösen. Erwärmt man die Substanz vorsichtig, so schmilzt sie zwischen 85 und 90° und wird, wenn man sie einige Zeit bei dieser zuletzt bis 100° gesteigerten Temperatur erhält, unter Verlust von 2 Mol. H^2O wieder fest. Der Rückstand besitzt dann die Zusammensetzung des wasserfreien Acetyläthenyltriamidobenzols. Stärkeres und rasches Erhitzen zersetzt die Substanz weiter. Beim Versuche das Chlorhydrat der Base darzustellen bildete sich neben freier Essigsäure das salzsaure Aethenyltriamidobenzol, $C^6H^3\begin{cases}NH^2\\NH\\N\end{cases}\!\!>C^2H^3\ 2HCl + 1^1/_2 H^2O$, welches in Wasser leicht lösliche, starkglänzende, meistens schwachröthlich gefärbte, anscheinend dem triklinen System angehörende Krystalle bildet, welche bei 100° unter Verlust des Wassers und eines Theils der Salzsäure zerfallen. H. S. ist geneigt anzunehmen, dass dieses Salz nicht identisch ist mit dem Chlorhydrat eines von Hobrecker[2]) dargestellten Aethenyltriamidobenzols. Auf Betrachtungen über die Structur dieser Base sei verwiesen.

Bei **Einwirkung von schwefliger Säure oder von Sulfinverbindungen auf Diazoverbindungen** erhielt W. Königs[3]) vom Diazobenzol ausgehend eine Substanz, welche identisch ist mit der von E. Fischer[4]) aus Phenylhydrazin und Benzolsulfochlorid dargestellten Verbindung. Versetzt man eine saure Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Diazobenzol mit einer concentrirten wässrigen Lösung von SO^2, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar, färbt sich bald roth und scheidet nach einigem Stehen in der Kälte unter Stickstoffentwickelung voluminöse, rothe Flocken ab. Dieselben wurden filtrirt, ausgepresst und

---

1) Berl. Ber. **10**, 1692.
2) Berl. Ber. **5**, 923.
3) Berl. Ber. **10**, 1531.
4) Jahresber. f. r. Ch. **1875**, 252.

mit siedendem Chloroform extrahirt. Beim Erkalten der heissfiltrirten Lösung, vollständiger nach Zusatz von Petroleumäther, fallen Blättchen aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren durch Kochen mit Alkohol oder Chloroform und Thierkohle rein weiss erhalten werden. Sie haben die Formel $C^{12}H^{12}N^2SO^2$. Die Verbindung ist in der Kälte unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien; bei anhaltendem Kochen mit Wasser zersetzt sie sich, ohne eine Spur Phenol zu geben. Löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, CS^2, Aceton und Eisessig krystallisirt sie aus Alkohol in weissen, verfilzten Nadeln; Wasser fällt aus der alkohol. Lösung weisse Blättchen. Zeigt die Liebermann'sche Reaction nicht; Fehling'sche Lösung wird durch sie beim Kochen reducirt. Dieselbe Verbindung erhält man auch aus Benzolsulfochlorid und Phenylhydrazin, sowie durch Reduction von Diazobenzolsulfinsaurem Diazobenzol (siehe unten) mit Eisessig und Zinkstaub. Erwärmt man seine alkoholische Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd, so erhält man wieder diazobenzolsulfinsaures Diazobenzol. Nach alledem ist die Formel $C^6H^5N{=}N\text{-}SO^2\text{-}C^6H^5$ für diese weisse Verbindung gerechtfertigt. Wird eine wässrige Lösung von reinem salpetersauren Diazobenzol mit einer Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium im Ueberschuss versetzt, so trübt sich die Lösung momentan und bald scheiden sich gelbe Krystalle ab. Dieselben werden in Chloroform gelöst und durch Petroleumäther gefällt. Sie sind das benzolsulfinsaure Diazobenzol, $C^6H^5\text{-}N{=}N\text{-}SO^2\text{-}C^6H^5$, enstanden nach der Gleichung:

$$C^6H^5\text{-}N{=}N\text{-}NO^3 + Na\text{-}SO^2\text{-}C^6H^5 = NaNO^3 + C^6H^5\text{-}N{=}N\text{-}SO^2\text{-}C^6H^5.$$

Zur Darstellung dieses Körpers in grösseren Mengen bedient man sich zweckmässiger des salzsauren oder schwefelsauren Diazobenzols, wie man sie durch Vermischen von Lösungen der betreffenden Anilinsalze und salpetrigsaurem Natrium erhält, versetzt diese mit essigsaurem Natrium und gibt sie zu der mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium, lässt einige Zeit stehen, filtrirt und krystallisirt aus Alkohol um. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man das benzolsulfinsaure Diazobenzol in schön ausgebildeten, tafelartigen Krystallen des rhombischen Systems. Schm. 75—76°, wobei Gasentwicklung. In der Kälte unlöslich in Wasser, verdünnter Säure und Alkalien; es löst sich in Alkohol, Aether, $CHCl^3$, Benzol leicht, in Petroleumäther schwer. Verpufft auf Platinblech erhitzt sehr schwach, gibt beim Kochen mit Wasser allen Stickstoff ab und liefert Phenol. Conc. HCl, HNO^3 u. KOH greifen in der Kälte nicht an und lassen es ungelöst; conc. Schwefelsäure löst es. Aehnliche Reactionen wie die hier beschriebenen lassen sich sowohl mit p-Diazotoluol ausführen

als auch andererseits mit äthylsulfinsaurem Natrium, welches letztere mit Diazobenzolnitrat einen weisse Krystalle bildenden Körper liefert.

Dass **Azobenzol** bei Einwirkung von Natrium auf p-Bromanilin gebildet wird, haben R. Anschütz und G. Schultz schon früher[1]) gezeigt. Jetzt[2]) machen sie die Mittheilung, dass dasselbe auch aus o-Bromanilin, sowie aus m-Chloranilin und Natrium entsteht. Ferner finden sie, dass Kaliumanilin, C^6H^5NHK mit trockenem Aether übergossen beim Ueberleiten eines trockenen Luftstroms Azobenzol liefert. Sie stellen danach folgende Gleichungen auf:

$$2C^6H^4BrNH^2 + 2Na = 2C^6H^4BrNHNa + H^2$$
$$2C^6H^4BrNHNa = C^6H^5N{=}NC^6H^5 + 2NaBr$$
oder $$C^6H^4BrNHNa + H^2 = C^6H^5NHNa + HBr.$$

Phenylazoamidophenyl (Amidoazobenzol) aus Anilin und Diphenylnitrosamin (s. pag. 288). Dasselbe entsteht auch, wenn man die alkoholische Lösung von Acetylphenylnitrosamin mit einer aequivalenten Menge eines Anilinsalzes schwach erwärmt. Wendet man Anilin an, so muss man bei höherer Temperatur arbeiten und es bildet sich das essigsaure Salz des Amidoazobenzols (Armand Müller[3]).

Phenylsulfosäure-azo-dimethylamidophenyl (Azosulfoxylbenzol-dimethylamidobenzol, $C^6H^4(SO^3H)_N{=}N_C^6H^4N(CH^3)^2$, aus Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfaniläure) und Dimethylanilin, ziemlich starke Säure, durch HCl aus der kochenden alkalischen Lösung in mikroscopischen Nadeln ausgeschieden, die sich rasch in stark violettglänzende Blättchen umwandeln [P. Griess[4])].

Phenylazodimethylamidophenyl (Azobenzol - Dimethylamidobenzol) $C^6H^5_N{=}N_C^6H^4N(CH^3)^2$, aus Dimethylanilin und Diazobenzol. Krystallisirt in zarten, gelben, bei 115° schmelzenden Blättchen, die in kleinen Mengen ohne Zersetzung zu erleiden flüchtig sind. Ihr salzsaures Salz wird in purpurrothen, harfeinen Nadeln erhalten. [P. Griess[5]].

Trägt man eine wässrige Lösung von **schwefels. Diazobenzol** und salzs. Hydroxylamin in eine verdünnte Lösung von Na^2CO^3 ein, so erfolgt sofort die Abscheidung von **Diazobenzolimid**. [E. Fischer[6])] Weitere Bildung des letzteren vgl. pag. 239.

Nach den Versuchen von R. Nietzki[7]) über die Darstellung gewisser Amido-Azoverbindungen des Toluol's scheint

---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 229.
2) Berl. Ber. **10**, 1802.
3) C.Bl. 1877, 223.
4) Berl. Ber. **10**, 525.
5) Berl. Ber. **10**, 525.
6) Berl. Ber. **10**, 1335.
7) Berl. Ber. **10**, 666.

das p-Toluidin nicht im Stande zu sein in diesen Verbindungen als amidirte Gruppe zu fungiren, wofür folgende Gründe angeführt werden. Im amidirten Rest des Amidoazobenzols steht die Amidogruppe zur Azogruppe in der Parastellung (Bildung von Chinon bei der Oxydation und von p-Phenylendiamin bei der Reduction). Im p-Toluidin ist die 2te p-Stelle durch die Methylgruppe besetzt, es wird wohl eine Azoamidoverbindung bilden können, aber keine Amidoazoverbindung, da alsdann die Azogruppe in die Methylgruppe eingreifen müsste. Es scheint nämlich in allen amidirten Azoverbindungen die Amidogruppe zur Azogruppe sich in Parastellung zu befinden.

Saffranin, $CH^3\text{-}C^6H^4N\left\langle\begin{array}{l} CH^2\text{-}C^6H^4\text{-}\quad N \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ CH^2\text{-}C^6H^3NH^2\text{-}N \end{array}\right.$ nach Otto N. Witt[1]), hat zu seiner Entstehung nicht die Oxydation des mit NO^2H behandelten o-Toluidins nöthig, sondern es bildet sich daraus schon beim Erhitzen mit HCl. Witt behandelte hierauf reines o-Amidotolyl-azo-tolyl mit salzsaurem o-Toluidin bei 150 bis 200° unter Zusatz von Alkohol als Verdünnungsmittel. Als Reactionsproduckt trat neben Saffranin das gleichzeitig von R. Nietzki[1]) entdeckte $C^6H^3CH^3NH^2$ (2) NH^2 (1) (s. d.) p-Toluylendiamin auf. Zu dieser Umwandlung sind sehr geringe Mengen von salzsaurem o-Toluidin nöthig, da dasselbe stets regenerirt wird.

Rosanilin versuchte R. Nietzki[2]) durch Erhitzen von o-Amidotolyl-azo-o-tolyl oder von o-Amidotolyl-azo-p-tolyl mit $C^2H^5NH^2$ HCl auf 160° darzustellen. Es wurden bei beiden Versuchen Farbstoffe, im ersteren Fall ein Roth, im zweiten ein röthliches Violett erhalten. Diese Farbstoffe sind aber vom Rosanilin völlig verschieden und nähern sich in ihren Eigenschaften mehr dem Magdalaroth und dem Saffranin. Charakteristisch ist besonders das Verhalten gegen reducirende Agentien z. B. gegen Zinkstaub, die entfärbte Flüssigkeit, färbt sich bei Berührung mit der Luft augenblicklich wieder, was Rosanilin nicht oder doch nur in äusserst geringem Grade thut.

Sulfo- und Sulfinsäuren des Benzols.

Die **o-Sulfobenzolsäuren** d. h. die Sulfosäuren, in denen die Gruppen NH^2, Br u. s. w. die Orthostellung einnehmen, entstehen meist in zur Untersuchung nicht ausreichender Menge, desshalb unternahm Bahlmann[3]) eine Revision der darüber vorliegenden Angaben. Von dieser Arbeit ist ein Theil früher[4]) schon publicirt, folgende

1) Berl. Ber. **10**, 873.
2) Berl. Ber. **10**, 668.
3) Berl. Ber. **10**, 318. Ann. Ch. **186**, 314.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 241.

Angaben sind neu: Beim Nitriren der o-Bromsulfobenzolsäure entstehen zwei Nitrosäuren, von denen die der Hauptmenge nach entstehende genau studirt wurde, auf die Angaben über die Salze sei verwiesen: Nitrobromsulfobenzolsäure $C^6H^2SO^3H$ (1) Br(2) NO^2(5) leicht lösliche, grosse, flache Säulen, die bei 130—135° das Krystallwasser verlieren. Chlorid, grosse rhombische Tafeln Schmp. 92°. Amid Schmp. 205°. Aus dieser Nitrosäure wurde die Amidosäure dargestellt, leicht verwitterte Rhomboëder, oder wasserfreie Nadeln. Daraus die p-Dibrombenzolsulfosäure. Die andere Nitrobromsulfobenzolsäure bildet ein Chlorid, vom Schmp. 97°, ein Amid vom Schmp. 215°. o-Chlorsulfobenzolsäure liefert kein ölförmiges [1]) Chlorür, sondern letzteres besitzt den Schmp. 28°5, farblose Nadeln; Amid Schmp. 188° glänzende Nadeln. Die daraus gewonnene Amidosäure ist wasserfrei. o-Jodsulfobenzolsäure liefert ein Chlorür vom Schmp. 51°, wasserfreie Säulen; ein Amid vom Schmp. 170°, weisse Blättchen. Monobromamidosulfobenzolsäure, CO^2H(1), NH^2(2), Br (5), gelang Bahlmann [2]) in grösseren Mengen aus der o-Amidosulfobenzolsäure darzustellen, sie ist identisch mit der von Thomas [3]) studirten Säure, welcher sie beim Nitriren der m-Bromsulfobenzolsäure und Amidiren der Nitrosäure, erhielt. **m-Bromsulfobenzolsäure** von Alfred Thomas [4]), Brom auf sulfobenzolsaures und m-bromsulfobenzolsaures Silber von Limpricht [5]). Eine neue Dibromsulfobenzolsäure von C. Goslich [6]) Tribrombenzolsulfosäure von Reincke [7]) aus symmetrischem Tribrombenzol gewonnen, ist übergeführt in die Nitrosäure, die bei der Reduction theilweise in die Amidotribromsulfobenzolsäure C^6HSO^3H (1) Br (2) NH^2 (3) Br (4) Br(6), H^2O und Amidodibromsulfobenzolsäure. Die Amidotribromsulfobenzolsäure wurde überführt in die Tetrabromsulfobenzolsäure $C^6H \cdot SO^3H$ (1), Br (2), Br (3), Br (4), Br (6), Chlorür Schmp. 85—91°. Amid schwärzt sich bei 250° ohne vorher zu schmelzen. Die Identität dieser Tetrasäure mit der von Beckurt's [8]) dargestellten ist noch zweifelhaft. — Aus der Amidodibromsulfobenzolsäure wurde von Reincke eine Tetrabromsulfobenzolsäure dargestellt, deren Chlorür bei 84,°5 und deren Amid bei 225° unter Bräunung schmilzt. Diese

1) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 255.
2) Ann. Ch. **186**, 314.
3) Ann. Ch. **186**, 123.
4) Ann. Ch. **186**, 123. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 243.
5) Ann. Ch. **186**, 134. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 240.
6) Ann. Ch. **186**, 148. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 240.
7) Ann. ch. **186**, 271. Jahresb. f. r. Ch 1876, 241.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 242.

Säuren sind wahrscheinlich identisch mit den früher von Berndten[1]) und Beckurts[2]) beschriebenen Körpern. Ueber die Untersuchung der Tribromsulfobenzolsäure $SO^3H(1)$ Br(2) Br(5), Br(6) ausgeführt von Paul Knuth[3]) ist bereits kurz berichtet, es erübrigt nachzutragen, dass bei der Reduction der bereits dort erwähnten Nitrotribromsulfobenzolsäure nicht nur eine Amidotri- sondern auch eine Amidodibromsulfobenzolsäure entsteht, aus der eine Tribromsulfobenzolsäure $SO^3H(1)$, Br(2), Br(3), Br(5) gewonnen wurde, die wohl identisch ist mit der von Lenz[4]) untersuchten Säure. Eine Untersuchung über die **p-Dibrombenzolsulfosäure**, über die Mundelius und Borns[5]) vorläufige Mittheilungen machten ist nunmehr von Borns[6]) zu einem gewissen Abschluss gebracht. Was die p-Dibromsäure betrifft, so müssen Widersprüche mit andern Forschern wie Bahlmann und Thomas z. B. in Betreff des Krystallwassergehaltes mancher Salze durch eine sorgfältige Wiederholung der hierhergehörigen Versuche noch beseitigt werden. Aus der p-Dibrombenzolsulfosäure wurde mit Sn und HCl eine Amidosäure (die sich über 150° zersetzt, ohne vorher zu schmelzen), aus der Amidosäure eine Tribrombenzolsulfosäure erhalten, deren Chlorür bis jetzt nicht fest zu gewinnen war und deren Amid bei 220° unter starker Zersetzung schmolz. Bei der Darstellung der p-Dibrombenzolsulfosäure aus p-Dibrombenzol mit rauchender SO^4H^2 entsteht gleichzeitig eine p-Dibromdisulfosäure, deren Bariumsalz in den Mutterlaugen gelöst bleibt. Chlorür. Schmp. 161°. Amid Schmp. weit über 240. Aus der p-Dibromdisulfosäure lässt sich leicht eine Monoamido-p-dibromdisulfosäure darstellen. Die p-Dibrombenzolsulfosäure wurde von B. auch durch Sulfuriren von p-Bromacetanilid Diacetiren der gebildeten Amidobrombenzolsulfosäure und Zersetzen der Diazoverbindung mit BrH gewonnen.

Um in den gebromten Amidosulfobenzolsäuren das Brom successive durch Wasserstoff zu ersetzen, erhitzt H. Limpricht[7]) mit conc. ClH und Phosphor. Durch conc. HCl lässt sich auch je nach der Natur der Verbindung leichter oder schwieriger SO^3H durch H ersetzen. Auch durch NO^3H ist es hie und da möglich an Stelle der Gruppe SO^3H die Gruppe NO^2 einzuführen.

1) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 258.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 242.
3) Ann. Ch. **186**, 290. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 242.
4) Ann. Ch. **181**, 39.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 256, dort sind aus Versehen die Namen Mundelius und Borns vergessen anzuführen. 257. Anm. 1) ist zu lesen Berl. Ber. **8**, 1072 statt: **8**, 1074.
6) Ann. Ch. **187**, 350.
7) Berl. Ber. **10**, 316.

Zunächst aber führte H. Limpricht [1]) folgende Versuche aus: p-, o-, m-Dibrombenzolsulfosäure wurden durch erhitzen mit conc. BrH auf 250° in p-, o-, m-Dibrombenzol und SO^4H^2 verwandelt. Tribrombenzolsulfosäure $C^6H^2SO^3H(1)$, Br(2), Br(4), Br(6) ergibt mit rauchenden HCl: Tribrombenzol. (Schmp. 118·°5). Tribromsulfobenzolsäure $C^6H^2SO^3H(1)$, Br(3), Br(4), Br(6) durch conc. BrH bei 200° Tribrombenzol (Schmp. 44°). Tetrabrombenzolsulfosäure $C^6HSO^3H(1)$, Br(2), Br(3), Br(4), Br(6) mit conc. BrH oder HCl auf 150° Tetrabrombenzol (Schmp. 98·°5). Die Nitrosäuren erleiden bei gleicher Behandlung meist eine tiefergehende Zersetzung. Dibromamidosulfobenzolsäure, $C^6H^2SO^3H(1)$, Br(3), $NH^2(4)$, Br(5), wird durch conc. HCl bei 150° in Dibromanilin (Schmp. 70—75° und Schmp. 84°) und Tribromanilin (Schmp. 119°) verwandelt. Tribromamidosulfobenzolsäure, $C^6HSO^3H(1)$, Br(2), NH(3), Br(4), Br(6) geht beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in Dibromamidosulfobenzolsäure, $C^6H^2SO^3H(1)$, $NH^2(3)$, Br(4), Br(6), beim Erhitzen mit Wasser auf 250° in Bromamidosulfobenzolsäure, $C^6H^3SO^3H(1)$, $NH^2(3)$, Br(4), und zuletzt in m-Bromanilin über. **p-Jodbenzolsulfosäure** erhielt W. Lenz [2]) durch Zersetzung der aus Sulfanilsäure erhaltenen Diazoverbindung mit HS. Die Eigenschaften der Säure und der Salze stimmen mit den durch Körner bereits bekannt gewordenen im Allgemeinen überein; folgende Derivate sind neu: p-jodbenzolsulfosaures Calcium $(C^6H^4JSO^3)^2Ca$. Blendend weisse, mikroscopische, längsgestreifte, gestreckte, schwach rhombische Platten. Ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. p-jodbenzolsulfosaures Ammonium, $C^6H^4JSO^3NH^4$, farblose, mikroscopische Nadeln. Mässig leicht in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Chlorid, aus Aether in farblosen, oft mehr als centimeterlangen, breiten, dicken, durchsichtigen Platten. Schmp. 86—87°. Amid, mikroscopische, zarte, rhombische Blättchen; leicht in Alkohol, schwer in Wasser, zumal in kaltem löslich. Schmp. 183°. **p-Fluorbenzolsulfosäure** aus der Diazoverbindung der Sulfanilsäure mit FlH. Die einzige gut characterisirte Verbindung ist das p-Fluorbenzolsulfamid, $C^6H^4FlSO^2NH^2$ farblose, rhombische, gestreckte Platten. Leicht löslich in Alkohol.

Amidobenzolsulfosäure (Sulfanilsäure) bildet sich bei der Einwirkung von Aethylschwefelsäurechlorid auf Anilin [Wenghöffer [3])]. Dimethylamidobenzolsulfosäure (Dimethylsulfanilsäure) ist das Reactionsproduct von Aethylschwefelsäurechlorid auf Dimethylanilin.

1) Berl. Ber. **10**, 1538.
2) Berl. Ber. **10**, 1135.
3) Berl. Ber. **10**, 441.

Dinitrobenzolsulfosäure, $SO^3H(1)$, $NO^2(2)$, $NO^2(3)$ von Limpricht [1]) durch Behandlung reiner m-Nitrobenzolsulfosäure gewonnen wurde von W. Sachse [2]) genauer untersucht. Letzterer fand den Schmp. des Chlorür's bei 89°, den des Amides bei 238°. Aus Dinitrosäure konnte nur die Diamidobenzolsulfosäure gewonnen werden (nicht die Nitroamidosäure), die in grossen, farblosen, gut ausgebildeten rhombischen Tafeln krystallisirt und nur mit Säuren gut krystallisirende Salze liefert, von denen folgende bebeschrieben sind:

$C^6H^3(NH^2)^2SO^3H \cdot HCl$, $C^6H^3(NH^2)^2SO^3H \cdot HBr$,
$C^6H^3(NH^2)^2SO^3H \cdot HCl + SnCl^2$,
$[C^6H^3(NH^2)^2SO^3H]^2SO^4H^2 + H^2O$.

Die Diamidoverbindung lässt sich leicht in die Dibromsulfobenzolsäure $SO^3(1)$, $Br(2)$, $Br(3)$ umwandeln, deren Chlorür den Schmp. 127° und deren Amid den Schmp. 215° zeigt. Die aus m-Dinitrobenzol von Limpricht [3]) erhaltene Dinitrosulfobenzolsäure hält S. vorläufig nicht identisch mit der obigen.

m-Disulfobenzolsäure von Heinzelmann [4]) untersucht. Ueber diese Untersuchung liegt jezt der ausführliche Bericht [5]) vor. Chlorür (Schmp. 63°) durch Nitriren der trocknen Säure mit sehr concentrirter NO^3H oder mit Salpeterschwefelsäure werden 2 Nitrosäuren erhalten, über die α-Säure ist bereits berichtet, die β-Nitro-m-disulfobenzolsäure bildet zwar einige krystallisirende Salze, allein ihr Chlorür ist ölförmig und verharzt mit Ammoniak. Beide Nitrosäuren liefern bei der Reduction Amidosäuren, von denen die α-Säure gleichfalls besprochen ist. Die β-Amido-m-disulfobenzolsäure $C^6H^3NH^2(SO^3H)^2 + 2\frac{1}{2}H^2O$ zersetzt sich über 120°. Aus beiden Amidosäuren resp. ihren Salzen wurden die Diazoverbindungen dargestellt (vgl. über die Identität der aus den sauren und neutralen Salzen erhaltenen Verbindungen die Abhandlung von H. Limpricht [6]): »die Diazoverbindungen der Sulfobenzolsäuren«). Nur aus der Diazoverbindung der α-Säure gelang es mit α-Brom-m-disulfobenzolsäure darzustellen, deren Chlorür bei 99° und deren Amid bei 245° schmilzt. Aus der α-Amidosäure entsteht beim Bromiren neben α-Bromamidodisulfobenzolsäure auch α-Dibromamidodisulfobenzolsäure und aus dem Kaliumsalz der Diazoverbindung dieser letzteren Säure

1) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 241.
2) Ann. Ch. **188**, 143.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 241.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 241. In dem Referat über die vorläufige Mittheilung ist der Name Heinzelmann aus Versehen weggeblieben.
5) Ann. Ch. **188**, 550.
6) Berl. Ber. **10**, 1534.

liess sich das α-tribromdisulfobenzolsaure Kalium (wasserfrei) gewinnen.

Spontane Zersetzung der Sulfinsäuren. C. Pauly und R. Otto theilten früher[1]) bereits die Beobachtung mit, dass sich die Sulfinsäuren z. B. Benzolsulfinsäure und p-Toluolsulfinsäure beim Aufbewahren in hermetisch verschlossenen Gefässen unter Bildung namhafter Mengen von Disulfoxyden und Sulfonsäuren zerlegen. Fortgesetzten Untersuchungen[2]) zufolge zerlegen sich vollkommen reine, trockene Sulfinsäuren im geschlossenen Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam spontan in Disulfoxyde und Sulfonsäuren. Rascher geht diese Zersetzung vor sich, wenn die Sulfinsäuren eine gewisse Menge HCl enthalten. Die Spaltung der Sulfinsäuren bei Gegenwart von HCl führen die Vrff. auf die wasserentziehende Wirkung der letzteren zurück. Ist durch Austritt einer gewissen Menge Wasser die Affinität der HCl zu diesem befriedigt, so muss ein Gleichgewichtszustand eintreten, von wo an weitere Mengen nicht mehr oder nur noch sehr langsam (und aus einem anderen Grunde) gebildet werden können. Eine geringe Menge von Feuchtigkeit verlangsamt die Zersetzung der reinen (HClfreien) Sulfinsäuren, reichliche Mengen von Wasser bewirken, dass die Zersetzung innerhalb vieler Monate eine minimale ist. Welche Rolle der Sauerstoff bei dieser Zersetzung spielt, müssen weitere Versuche lehren.

Phenole und Chinon.

Phenol versuchte W. Bräuninger[3]) vergebens im rheinischen Buchenholztheerkresot nachzuweisen, ebensowenig gelang es ihm durch eine Kalischmelze eine Oxybenzoësäure zu erlangen, die einen Schluss auf die Anwesenheit von Kresol und Kreosot erlaubt hätte. Im Allgemeinen werden die von Marasse[4]) erhaltenen Resultate bestätigt und wo es nicht der Fall ist, glaubt dies Vf. der verschiedenen Qualität des Buchenholztheerkreosots zuschreiben zu müssen.

Phenol bildet sich neben Indol und einer Anzahl anderer Substanzen bei der Fäulniss von Eiweiss mit Wasser und Pankreas, was E. Baumann[5]) folgendermassen constatirte. Die gefaulte Flüssigkeit wird abdestillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Der Rückstand wird mit Aetzkali und Wasser behandelt, so lange noch Indol übergeht. Der

1) Berl. Ber. **9**, 1640.
2) Berl. Ber. **10**, 2181.
3) Ann. Ch. **185**, 339.
4) Ann. Ch. **152**, 59.
5) Berl. Ber. **10**, 685. Z. phys. Ch. **1**, 60.

Destillationsrückstand wird genau neutralisirt und wieder destillirt, in dem jetzt erhaltenen Destillat lässt sich Phenol nachweisen und und als Tribromphenol quant. bestimmen. Hiernach erklärt sich das Auftreten des Phenols im Harn nach Indoleinspritzungen sehr einfach dadurch, dass das Indol nicht Phenolfrei war, worauf E. Salkowski[1]) aufmerksam macht, der auch die früheren[2]) Versuche mit der nicht vom Phenol befreiten Indollösung angestellt hatte. E. S. findet nun, dass Hunde mit Darmunterbindungen regelmässig einen Indican und Phenol-haltigen Harn geben; bei gleichzeitiger Anlegung einer Gallenfistel blieb die Phenol-Ausscheidung aus.

Phenol zerlegt nach E. Baumann[3]) in der Siedehitze kohlensaure Alkalien, während bei gewöhnlicher Temperatur, oder bei gelindem Erwärmen eine solche Zersetzung nicht stattfindet. Andere Phenole scheinen sich ähnlich zu verhalten.

Phenol durch eine glühende Röhre geleitet, lieferte als Zersetzungsproducte: Benzol, Toluol, eine wahrscheinlich Xylol u. s. w. enthaltende bei 112—145° siedende Flüssigkeit, Naphtalin, Anthracen und Phenanthren. (J. G. Kramers[4])).

Zum Nachweis von Phenol schlägt David Lindo[5]) vor, etwas verdünnte SO^4H^2 mit der auf Phenol zu untersuchenden Lösung zu mischen und Salpetersäure oder ein Nitrat zuzufügen; je nach der Concentration wechseln, im Falle Phenol vorhanden ist, die erhaltenen Farbennüancen von braunroth, magentaroth bis hell rosenroth. Auf die Details der Vorschriften sei verwiesen. A. Almen[6]) empfiehlt etwa 20 ccm. der zu prüfenden Phenollösung mit 5—10 Tropfen von Millon's Reagens zu versetzen, zu kochen und die gewöhnlich entstehende gelbrothe Trübung von basischem Salz vorsichtig mit NO^3H zu beseitigen. Hierbei nimmt die Mischung eine schön rothe Farbe an, die nach kurzer Zeit noch intensiver wird. Mit dieser Reaction ist $^1/_{100}$ mgr. noch nachweisbar. Auf die vergleichende Untersuchung über die Empfindlichkeit der anderen Phenolreactionen, durch die Vf. nachzuweisen versucht, dass das Millon'sche Reagenz alle anderen Phenolreagentien an Brauchbarkeit weit übertrifft muss verwiesen werden.

Phenetol lässt sich nach A. Kastropp[7]) gewinnen, indem indem man ein Gemisch von Phenol und Alkohol mit Zinkchlorid, oder eine Lösung von P^2O^5 in Phenol mit Alkohol erhitzt.

---

1) Berl. Ber. **10**, 842.
2) Jahresb. f. r. r. Ch. 1876, 249.
3) Berl. Ber. **10**, 686.
4) Ann. Ph. **189**, 129. Arch. Pharm. [3] **10**, 490.
5) Ch. News **36**, 155, 179.
6) Arch. Pharm. [3] **10**, 44.
7) Berl. Ber. **10**, 1685.

p-Nitrophenol, bildet aus wässriger Lösung krystallisirt farblose, nadelförmige Prismen, die längerer Zeit dem Lichte ausgesetzt ihre Durchsichtigkeit verlieren, eine röthliche Färbung annehmen und beim Zerdrücken unter dem Mikroscop erkennen lassen, dass sie mit Beibehaltung ihrer äusseren Form in unzählige kleine Krystalle der gelb-röthlich gefärbten Mod. umgewandelt sind, die auch aus kalter ätherischer Lösung in grösseren Prismen entsteht. Trotz dieser Beobachtung nahm Fritzsche [1]) keine Dimorphie für diese beiden Mod. an, da nach von Kokscharow [2]) die Prismen beider in ihrem Winkel bis auf eine Differenz von 1°, welche er der Unvollkommenheit der Ausbildung der Flächen zuschrieb, übereinstimmten. Otto Lehmann [3]) wiess jedoch nach, dass man es hier thatsächlich mit zwei physikalisch differenten Substanzen zu thun hat. Die farblose Mod., die labile erhält man auch in schönen Krystallen des monosymmetrischen Systems beim langsamen Erstarren der geschmolzenen Masse; diese Krystalle besitzen keine Spaltbarkeit. Die stabile Mod. aus Alkohol und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt, gehört zwar gleichfalls dem monosymmetrischen System an, besitzt aber vollkommene Spaltbarkeit und ein anderes optisches Verhalten als die erste Mod.

p-Nitrophenol-o-sulfosäure. Durch Nitrirung von phenol-o-sulfosaurem Kalium dargestellt, ist wie Post [4]) vermuthete identisch mit dem durch Sulfurirung von p-Nitrophenol von ihm erhaltenen Körper. Diesen Nachweis erbrachte K. Stuckenberg [5]), der das Calciumsalz + $2^1/_2 H^2O$ und das Bariumsalz + $2H^2O$ genauer untersuchte. Ersteres krystallisirt in weichen, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten, gelben Nadeln, wird beim Erhitzen auf 170° unter Verlust von H^2O ziegelroth; gibt sein Krystallwasser bei 200° erst völlig ab und verkohlt bei 240°. Letzteres bildet citrongelbe mikroskopische Säulen, die in polarisirtem Lichte die Farben von citronengelb bis bläulich grün zeigen.

Pikrinsäure bildet einen wesentlichen Bestandtheil (1.5 pCt) eines seit mehreren Jahren in Verwendung gebrachten Sprengmittels, welches von G. Pausera patentirt wurde und den Namen Diorrexin führt. Die Erzeugung geschieht zu Sistiana bei Triest und zu Brunn am Steinfelde bei Wiener-Neustadt. Ausser Pikrinsäure enthält es Holzkohle (6.82 pCt), Buchen-Sägespähne (9.98 pCt) (9.98 pCt), Kaliumnitrat (38.93 pCt), Natriumnitrat (21.07 pCt), Schwefel (12.20 pCt), Wasser 9.00 pCt). Gleiche Volume Diorrexin und

---

1) J. pr. Ch. **75**, 257.
2) Bull. phys. mathém. Petersburg T. **17** (1858).
3) Groth's Zeitschr.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 240.
5) Berl. Ber. **10**, 55.

ärarisches Sprengpulver üben gleiche, explosive Kraft aus, aber das Diorrexin ist 25 pCt leichter als das andere Sprengmittel und kostet ⅕ weniger. (J. Fels [1])).

Isopikrinsäure [2]) erklärt Bautlin [3]) jetzt für Trinitroresorcin oder Styphninsäure und bemerkt, dass er sich bei seinen früheren Angaben im Irrthum befunden habe.

o-Amidophenol und Oxalsäure zu gleichen Theilen erhitzt bis zum Aufhören der Gasentwicklung lieferten eine stark gefärbte Masse aus der durch heissen Alkohol und Thierkohle eine in farblosen Nadeln krystallisirende, noch nicht näher untersuchte Substanz erhalten werden konnte. (A. Ladenburg [4])).

Methenylamidophenol, $C^6H^4{<}^{O}_{N}{\gtrless}CH$ durch Erhitzen von gleichen Theilen Ameisensäure und o-Amidophenol am Rückflusskühler und Abdestilliren erhalten von A. Ladenburg [5]). Schmp. 30°.5 Sdp. 182°.5. Krystallisirt in wohlausgebildeten farblosen, wie es scheint monoklinen Prismen. Ist an der Luft viel beständiger als das Aethenylamidophenol [6])). Beim Erhitzen mit concentrirter HCl liefert das Methenylamidophenol salzsaures Amidophenol.

Dibenzoyl-α-Diamidophenol, $C^6H^3(NH_COC^6H^5)^2_OH$, erhielt K. Stuckenberg [7]) neben dem später zu beschreibenden Tribenzoylderivat auf folgende Weise: Salzsaures α-Diamidophenol. [-o-p-Amidophenol dargestellt nach der Methode von E. Henking, bei der nur die Fällung des Zinns durch H^2S ersetzt wurde durch Abscheidung des salzsauren Salzes des Phenols mittelst concentrirter HCl] wurde im Oelbad mit der berechneten Menge Benzoylchlorid erhitzt allmählich auf 200°, bei 210° entwich keine HCl mehr. Nach dem Erkalten wurde die fein gepulverte Masse zur Entfernung von Benzoylchlorid mit Binatriumcarbonat ausgekocht, dann mit siedendem Alkohol extrahirt, wobei die Diverbindung in Lösung ging, während das Triderivat zurückblieb. Durch wiederholtes Fällen mit Wasser und Wiederaufnahme mit Alkohol, Umkrystallisiren aus Benzol wurde die Diverbindung als nur schwach röthliche Krystallfragmente erhalten. Schmp. 187—188°. Leicht löslich in Anilin, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol, sehr schwer in Aether, gar nicht in Wasser. Im polarisirten Lichte erhält man die prächtigsten Farben, ähnlich wie bei triklinem Feldspath.

Tribenzoyl-α-Diamidophenol, $C^6H^3N(COC^6H^5)^2(NHCOC^6H^5)OH$, der in Alkohol unlösliche Theil des benzoylirten Pro-

1) Dingl. pol. J. **224,** 532.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 164.
3) Berl. Ber. **10,** 524.
4) Berl. Ber. **10,** 1125.
5) Berl. Ber. **10,** 1124.
6) Ladenburg: Jahresb. f. r. Ch. 1876, 252.
7) Berl. Ber. **10,** 380.

duktes wurde aus Eisessig in farblosen, mikroskopischen Krystallen erhalten. Schmp. 231—233°. Schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform und Wasser, leicht löslich in Anilin. Zeigt unter dem Mikroscop ringsum ausgebildete Rhomboëdertafeln mit stark lichtbrechenden Seitenkanten.

Nitrobenzoyl-α-Diamidophenol, $C^6H^2NO^2(NHCO C^6H^5)^2.OH$, entsteht beim Eintragen der Dibenzoylverbindung in kalte, rauchende NO^3H. Aus Eisessig wird der Mononitrokörper in feinen, gelben Nadeln erhalten. In Alkohol schwer, in Wasser gar nicht löslich. Durch Erhitzen mit concentrirter HCl trat schon bei 105° völlige Zersetzung ein, ohne dass es gelang ein Diamidonitrophenol zu gewinnen.

β-Diamidophenol gelang es K. Stuckenberg[1]) nicht darzustellen, aus Di-o-nitrophenol (Schmp. 64°). Das salzsaure Salz erhielt er sofort durch Zersetzen des Zinndoppelsalzes mit conc. HCl. Die Salze zersetzen sich im directen Sonnenlichte, indem sie sich zuerst roth, dann grau färben; im zerstreuten Lichte lassen sie sich lange ohne merkliche Veränderung aufbewahren. Die Lösungen scheiden an der Luft rasch braune Flocken ab. Oxydirende Substanzen erzeugen blutrothe Lösungen, die sich rasch unter Abscheidung brauner Flocken zersetzen. Silberlösungen werden reducirt. Salzsaures Di-o-amidophenol, $C^6H^3(NH^2)OH$ HCl, schwer löslich in Alkohol. Wird aus verdünnter HCl in ziemlich derben Nadeln erhalten. Im durchfallenden Lichte erscheint das Salz farblos, im polarisirten bietet es nur schwachen Farbenwechsel dar. Schwefelsaures Di-o-amidophenol, $C^6H^3(NH^2)^2OH\ H^2SO^4$, dargestellt durch Zusatz von etwas überschüssiger SO^4H^2 zu der Lösung des salzsauren Salzes und Abscheiden mit Alkohol. Glänzende im durchfallendem Lichte hellgelb erscheinende Nadeln. Reagirt sehr stark auf polarisirtes Licht. Durch zahlreiche zur Hauptaxe in schiefen Winkeln angeordnete Mikrolithe erhalten die Krystalle zersägte Kanten. Leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich.

Dibenzoyl-β-Diamidophenol, $C^6H^3(NHCOC^6H^5)^2OH$, dargestellt durch allmähliges Erhitzen von fein zerriebenem salzsaurem Diamidophenol mit der berechneten Menge Benzoylchlorid auf 195°. Beim Digeriren des leicht flüssigen Breies mit Binatriumcarbonatlösung, schied sich aus dem Filtrat als schmutzig gelber Körper ein Gemenge der Tri- und Tetraverbindung ab. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurden grünlich gefärbte, kurze Säulen gewonnen; Schmp. 209—213°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol.

1) Berl. Ber. **10**, 385.

Tribenzoyl-β-Diamidophenol, $C^6H^3N(COC^6H^5)^2NH(COC^6H^5)OH$, wird aus den bei der Dibenzoylverbindung erwähnten Nebenproducte durch Behandlung mit Chloroform, in dem es unlöslich ist, rein erhalten. Aus Alkohol farblose, breite Nadeln. Schmp. 183—184°. Unter dem Mikroskope stellt es auf polarisirendes Licht reagirende, ziemlich stark dichroitische Säulen dar. Tetrabenzoyl-β-Diamidophenol, $C^6H^3[N(COC^6H^5)^2]^2OH$. Der in Chloroform zerfliessliche Theil ergibt aus Alkohol krystallisirt farblos bis bräunlich gelb erscheinende Täfelchen, die zwar auf polarisirtes Licht reagirten, aber nur hell und dunkel erschienen.

α-Amidonitrophenol schlägt K. Stuckenberg[1]) vor, nach folgender Methode zu gewinnen, die bessere Ausbeute als die von E. Henking[2]) angegebene Vorschrift liefert. α-Dinitrophenol in wenig Alkohol gelöst, diese Lösung mit stärkstem Ammonsulfhydrat in solcher Menge versetzt, dass ein dünner Brei entstand (durch den Zusatz von NH^4SH fiel Dinitrophenolammonium unter Entwicklung von H^2S aus) und dann H^2S eingeleitet bis sowohl die Krystallmasse, als die geringe Flüssigkeitsmenge eine dunkelrothbraune Färbung angenommen hatten. Der Krystallbrei wurde durch Filtration und starkes Pressen von der Flüssigkeit getrennt, auf Ziegelsteinen getrocknet und mit Aether extrahirt. Das Filtrat wurde mit Eisessig versetzt, bis aller Schwefel ausgefallen war, dann filtrirt und auf dem Wasserbad eingedampft. Der Eisessig wurde mit Ammon neutralisirt, dann lässt man in der Kälte auskrystallisiren, filtrirt, trocknet und behandelt wieder mit Aether. Aus den 2 ätherischen Auszügen erhält man schwarze Krystallkrusten. Aus Wasser umkrystallisirt orangerothe Prismen. Schmp. zwischen 80—90°, wasserfrei. Schmp. 142—143°. Benzoyl-α-Amidonitrophenol $C^6H^3NO^2NH(C^6H^5CO)\text{-}OH$, bildet sich unter Wärmeentwicklung bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amidonitrophenol. Die von Benzoylchlorid befreite weisse Reactionsmasse, in Alkohol und Eisessig (mit letzerem zersetzte sie sich) schwer löslich, lieferte beim Umkrystallisiren aus Anilin etwas gelblich gefärbte Nädelchen. Ueber 200° erhitzt, schmilzt es unter starker Zersetzung. Unter dem Mikroskop stellt es kleine im durchfallenden Lichte farblose Säulen von rhombischem Querschnitte dar, welche im polarisirten Lichte die prächtigsten Farben zeigen.

Nitro-α-Benzoylamidonitrophenol, $C^6H^2(NO^2)^2NH(C^6H^5CO)OH$ entsteht durch Nitriren von α-Benzoylamidonitrophenol mit gewöhnlicher durch das gleiche Gewicht Eisessig verdünnter NO^3H. Wasser fällt eine feinkrystallinische, hellgelbe Masse,

1) Berl. Ber. **10**, 382. 2) Inaug.Diss., Göttingen 1874.

die sich nur schwer in Eisessig löst und aus dieser Lösung noch in der Wärme in grüngelben Nadeln krystallisirt. 2 Nebenproducte, eines beim Eindampfen des Eisessigs (dunkelroth, in Alkohol schwer löslich, mit Eisessig zerfliesslich), das andere beim Eindampfen der Lauge des Rohnitrokörpers, wurden in zur Untersuchung unzureichenden Mengen erhalten. Das Nitro-α-Benzoylamidonitrophenol ist in Eisessig schwer, in Alkohol schwerer, in Wasser nicht löslich. Im durchfallenden Lichte erscheint es als blassgrüne (monokline?) Säulen, die nur schwach auf polarisirtes Licht reagiren. Schmp. 218 bis 219°.

Amidodinitrophenol, $C^6H^2(NO^2)^2NH^2OH$, durch Erhitzen des Nitro-α-Benzoylamidonitrophenols mit conc. HCl auf 130°. Gereinigt durch wiederholtes Lösen in Alkohol, Fällen mit H^2O und Umkrystallisiren aus Alkohol, ergaben sich dunkelrothe, derbe, breite Nadeln. Schmp. 169—170°, aus dem Filtrat schied es sich in feinen, orangefarbenen Nadeln ab. Ziemlich schwer löslich in Aether und Chloroform, leicht löslich bei Erwärmung in Benzol, Eisessig, Wasser und conc. HCl; zerfliesslich in Anilin. Aus Chloroform wird es in monoklinen Säulen mit stark spiegelnden Flächen erhalten. Erscheint im durchfallenden Lichte dunkelroth, durch hellroth bis gelb und reagirt auf polarisirtes Licht. K. St. hält es für sehr wahrscheinlich, dass das Amidonitrophenol mit Pikraminsäure (Schmp. 165°) identisch ist, woraus bei der Annahme von α-Dinitrophenol = 1, 2, 4, die Pikraminsäure o-Amido-o-p-nitrophenol und α-Amidonitrophenol o-Amido-p-nitrophenol sein würde.

β-Amidonitrophenol, $C^5H^3NH^2NO^2OH$, wie die α-Verbindung dargestellt (s. d.), aber weit weniger beständig als diese. Zur Reinigung wurde das Rohproduct mehrere Mal in Alkohol gelöst, die doppelte Menge siedenden Wassers zugefügt, bis die beim Filtriren ablaufende (anfangs milchig trübe) Flüssigkeit klar blieb. Rothe Nadeln. Schmp. 110—111°. Im durchfallenden Lichte hellgelb bis blutroth, reagirt ziemlich stark auf polarisirtes Licht. Zerfliesslich in Eisessig, Benzol, Aether und Chloroform, leicht löslich in Alkohol, besonders in siedendem, schwer in kaltem Wasser. Fe^2Cl^6 bringt in der heissen wässrigen Lösung eine schmutzige Trübung hervor. Bikaliumpyrochromat färbte die Lösung nur wenig dunkeler. NO^3H entfärbte die Lösung. In einer ziemlich concentrirten Lösung von Zinnchlorür ist das β-Amidonitrophenol zerfliesslich zu einer farblosen Flüssigkeit.

Schwefelsaures β-Amidonitrophenol, $(C^6H^3NO^2NH^2OH)^2H^2SO^4$. Feine farblose Blättchen. Wasser und Alkohol zersetzen die Verbindung, die beim Umkrystallisiren resultirenden Laugen

sind immer roth gefärbt. Im durchfallenden Lichte farblose Säulen, im polarisirten nur schwache Farbenerscheinungen.

Triamidophenol. H. Weidel und M. Gruber[1]) untersuchten die Einwirkung von Brom (70 CCm.) auf $C^6H^2(NH^2)^3OH$ HCl (oder $C^6H^2(NH^2)^3OH \cdot HBr$) in Wasser (5 Liter) gelöst. Zunächst tritt durch Bildung von Diimidoamidophenol vorübergehend intensive Blaufärbung der Lösung ein, fährt man mit dem Bromzusatz fort, so geht die Farbe der Flüssigkeit durch alle Nüancen des Grün in Braungelb über, ohne dass Temperaturerhöhung oder Gasentwicklung eintritt. Nach dem Abfiltriren humöser Flocken scheiden sich in der Kälte prächtig glänzende Krystallnadeln von Bromdichromazin (der Name ist von Brom, dem Stickstoffgehalt und der dichroistischen Beschaffenheit des Produktes abgeleitet) aus. Die Ausbeute an diesem Körper wird grösser, wenn man einen Bromüberschuss (85—90 CCm.) anwendet, den niederfallenden lichtgelben, krystallinischen Niederschlag trocknet, mit CCl^3H auskocht und wiederholt aus Alkohol ev. unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt.

Bromdichromazin, $C^{18}H^8N^8Br^{11}O^7$, stellt grosse, mehrere mm. lange, gelbe, tafel- oder prismenförmige Krystalle dar, die dem prismatischen Krystallsystem angehören und einen schwachen, violetten Dichroismus zeigen. Es ist krystallwasserfrei, löst sich, einmal krystallisirt, nur sehr schwer in Aether, ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser, C^6H^6, CCl^3H, CS^2, schwierig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, reichlich löslich in diesen beiden beim Kochen. Für sich erhitzt, färben sich die Krystalle graugrün, dann braun, entwickeln ohne vorher zu schmelzen Bromdämpfe, geben ein unbedeutendes Sublimat von NH^4Br und hinterlassen eine sehr schwer verbrennliche Kohle. Die alkoholische Lösung des Bromdichromazins ist neutral, wird durch alkoholische Lösungen von salpetersaurem Silber und essigsaurem Blei und Silber gefällt, die Niederschläge sind ausserordentlich zersetzlich. Der einzige constantere Niederschlag wird durch Vermischen einer essigsauren oder alkoholischen Lösung des Bromdichromazins mit einer Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd als schön lichtgelb gefärbtes, deutlich krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $C^{18}H(hg)^7N^8Br^{11}O^7 + 3Hg(C^2H^3O^2)^2$ erhalten. Bromdichromazin wird von Acetylchlorid nicht angegriffen; wässrige Alkalien oder deren kohlensaure Salze lösen es mit lichtbraungelber Farbe, die beim Erwärmen rasch unter Ammoniakentwicklung und totaler Zersetzung in Dunkelbraun übergeht. Auch Natriumamalgam zersetzt die Verbindung unter Ammoniakentwicklung. Mit Kali verschmolzen konnte nur Oxalsäure als Reactionsprodukt nachge-

1) Wien. Ber. **75**, II 869. Berl. Ber. **10**, 1137.

wiesen werden. Bromdichroïnsäure, $C^{18}H^{7}Br^{11}O^{11}$, bildet sich, wenn Bromdichromazin in ein aus gleichen Theilen $SO^{4}H^{2}$ und $H^{2}O$ bestehendes Gemisch eingetragen wird. Beim Erwärmen erfolgt zunächst allmählige Lösung, kocht man dagegen am Rückflusskühler bis die anfänglich gelbe Farbe der Lösung in eine braune übergegangen ist, Bromwasserstoffentwicklung beginnt, und sich beim Verdünnen einer Probe keine unveränderte Substanz mehr abscheidet, so bilden sich nach dem Erkalten blättchenförmige, zu Krusten vereinigte, braungefärbte Krystalle. Die gut abgesaugten, sehr zerfliesslichen Krystalle, werden durch Lösung in einer Mischung von gleichen Theilen Aether und CS^{2} oder $C^{6}H^{6}$, Schütteln mit Thierkohle und verdunsten des Lösungsmittels in schwachgelben, wohlausgebildeten Krystallen erhalten, die dem prismatischen System angehören. Die Bromdichroïnsäure ist in Wasser sehr leicht löslich, reagirt stark sauer und besitzt einen stark sauren, hintenher bitteren Geschmack; kohlensaure Salze zerlegt sie mit Leichtigkeit. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in $C^{6}H^{6}$ und SO^{2}, unlöslich in $CCl^{3}H$. Beim Erhitzen zersetzt sie sich schon unter 100°, wird braun, entwickelt ohne zu schmelzen Bromdämpfe und verbrennt endlich unter Zurücklassung von Kohle. Die in der wässrigen Lösung der Bromdichroïnsäure durch schwere Metallsalze erzeugten Niederschläge zersetzen sich sehr rasch unter Bildung von Brommetall. Wässrige und kohlensaure Alkalien färben die Lösung der freien Säure sehr schnell braun. Dagegen ist untersucht ein Kalksalz, $C^{18}H^{4}ca^{3}Br^{11}O^{11}$, und ein Barytsalz, $C^{18}H^{4}ba^{3}Br^{11}O^{11}$. Acetylchlorid wirkt auf Bromdichroïnsäure nicht ein. Erhitzt man eine wässrige Lösung der Säure mit Na-amalgam, so wird die anfangs braungelb gefärbte Flüssigkeit nach einigen Stunden vollkommen entfärbt. Das gebildete Reactionsproduct, der angesäuerten Lösung durch Aether entzogen, hinterbleibt nach Verdunsten des Aethers als bromfreier Syrup, der höchst luftempfindlich ist. Nadelförmige Krystallansätze, die dieser Syrup allmählich abscheidet, konnten nicht rein gewonnen werden. Mit Aetzkali geschmolzen ergibt der Syrup Resorcin und Essigsäure. Die Bromdichroïnsäure halten W. u. G. für die dem Mairogallol[1]) entsprechende Bromverbindung.

Triamidophenol ergibt als erstes Reactionsproduct von Brom und Wasser das Bromdichromazin, dieses liefert bei fortgesetzter Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Wasser CBr^{3}-CO-CBr^{3}, Hexabromaceton (s. d.). Derselbe Körper wird von den gewöhnlichen Oxydationsmitteln aus Bromdichromazin gebildet, mit Ausnahme einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat, die das Bromdichromazin völlig zerstört.

1) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 266.

Azophenethol, $N^2(C^6H^4OC^2H^5)^2$ (1, 4) lässt sich nach E. Hepp[1]) gewinnen, indem man ein Theil Nitrophenol in 15 Theilen Alkohol (90 pCt) löst, unter Erwärmen 3 Theile festes Kalihydrat einträgt, und nach erfolgter Lösung Zinkstaub in kleinen Portionen zugibt. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich 1,4 Azophenetol rein aus. Kleine orangegelbe Blättchen. Schmp. 157°. Unzersetzt destillirbar. Durch Erhitzen mit HCl auf 180° erhält man Azophenol mit den von Jäger[2]) beschriebenen Eigenschaften.

Chinonbildung aus Benzol (siehe pag. 276), ebenso Bildung von Nitrochinon und Hydrochinonäther.

Chinon stellt R. Nietzki[3]) durch Oxydation von Anilinschwarz durch Chromsäuremischung dar. Auch aus Anilinsulfat lässt sich durch Oxydation direct Chinon erhalten. Leichter erhält man jedoch aus diesem Hydrochinon. Zur **Darstellung von Hydrochinon** operirt man in folgender Weise: 1 Thl. Anilin wird in 8 Thln. mit dem doppelten Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure gelöst und zu der erkalteten Flüssigkeit $2^1/_2$ Thl. $K^2Cr^2O^7$ in Form der kaltgesättigten Lösung allmählig hinzugefügt. Zu starke Erhitzung ist durch Abkühlen zu mässigen. Zu Anfang gesteht das Gemisch zu einem dicken grünen Brei von Anilinschwarz; nach und nach löst sich jedoch alles zu einer schmutzig braunen Flüssigkeit. Man leitet jetzt einen Ueberschuss von schwefliger Säure ein, filtirirt und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Letztern erhält man das Hydrochinon in Gestalt einer schwach bräunlichen Krystallmasse. 30 Gr. Anilin gaben 5,3 Gr., 50 Gr. Anilin 8,2 Gr. rohes Hydrochinon. In analoger Weise kann man aus o-Toluidin Hydrotoluchinon bereiten.

Chinon vereinigt sich beim Zusammentreffen mit einer concentrirten Lösung von neutralem schwefligsaurem Kalium unter sehr heftiger Erwärmung zu eine in farblosen Krystallen sich ausscheidenden Verbindung. [Carstanjen[4])]

Dichlorchinon erhielt F. Krafft[5]) neben Trichlorhydrochinon und Trichlorchinon bei der Oxydation von Benzol mit Kaliumchlorat und verdünnter SO^4H^2. Aus Benzol krystallisirt es in kurzen dicken Prismen, die bei 164° schmelzen, weder in kaltem noch in siedendem Alkohol leicht löslich sind und durch Kochen mit schwefliger Säure unter violettschwarzer, dann blutrother Färbung schliesslich eine farblose Lösung von Dichlorhydrochinon ergeben.

---

1) Berl. Ber. **10**, 1652.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 266.
3) Berl. Ber. **10**, 1934.
4) J. pr. Ch. **15**, 478.
5) Berl. Ber. **10**, 800.

Trichlorchinon, Schmp. 165°—166°, bildet sich bei der Oxydation von Benzol mit Kaliumchlorat und verdünnter SO^4H^2. [F. Krafft [1])]

Chloranilinsaures Natrium, $C^6Cl^2O^2(ONa)^2$, erhielt A. Etard [2]) beim Behandeln des durch directe Einwirkung von Chromoxychlorid auf p-Dibrombenzol wahrscheinlich entstehenden Dichlor-p-dibromchinon mit Natronlauge.

Nitranilsäure nennt R. Nietzki [3]) eine bei Einwirkung überschüssiger salpetriger Säure auf Hydrochinon [4]) in der Kälte entstehende Substanz. Leitet man salpetrige Säure in kaltgehaltene Hydrochinonlösung ein, so scheidet sich zuerst eine Menge von Chinhydron aus, dann sammeln sich am Boden des Gefässes kleine, goldgelbe Krystalle, deren Menge sich auf Zusatz von Wasser noch vermehren. Der erhaltene Körper wurde mit Aether ausgewaschen, in dem er fast unlöslich ist. In Wasser mit grosser Leichtigkeit löslich, liefert er ein schwer lösliches Kaliumsalz, das auf Zusatz von Kalilauge zur wässrigen Lösung des gelben Körpers niederfällt. Das Kaliumsalz der Nitranilsäure, so erhalten, bildet schöne, hellgelbe Nadeln, die nach dem Trocknen einen blauen Flächenschimmer zeigen; trocken erhitzt verpufft der Körper. Seine Formel ist $C^6N^2O^8K^2$ oder $C^6(NO^2)^2O^2(OK)^2$, also das Kaliumsalz der der Chloranilsäure entsprechend Nitranilsäure, $C^6(NO^2)^2O^2(OH^2)$. Die freie Nitranilsäure verdankt ihre Entstehung wie es scheint einem Nitranil, $C^6(NO^2)^4O^2$, welches zu fassen, wegen dessen Leichtzersetztbarkeit bis jetzt noch nicht gelang. Wasser scheidet nämlich aus der ätherischen Lösung unter Entwicklung rother Dämpfe die Nitranilsäure ab, was auf eine Zersetzung des im Aether gelösten Nitranils durch Wasser hinweist. Die Nitranilsäure krystallisirt aus Wasser beim Verdunsten in centimeterlangen, wasserhaltigen Krystallen, die beim vorsichtigen Erwärmen verwittern, etwas über 100° im Krystallwasser schmelzen und gegen 170° verpuffen. Die Nitranilsäure hat stark ausgesprochenen Säurecharakter. Mit den meisten Metallen bildet sie sehr schwer lösliche, krystallisirende Salze. Bei der Bildung der Nitranilsäure aus Hydrochinon wird stets ein grosser Theil des Letzteren in Oxalsäure verwandelt.

Die **Chinhydronformel**, $C^{18}H^{14}O^6$, welche Wichelhaus aufstellte, wird von C. Liebermann [5]) verworfen und dafür der alten Wöhler-Laurent'schen Formel $C^{12}H^{10}O^4$ der Vorzug gegeben. C. L. fand nämlich, dass die beste Ausbeute an Chinhydron (fast die theoretische), erreicht wird, wenn man 1 Mol. Hydro-

1) Berl. Ber. **10,** 799.
2) Compt. renp. **84,** 616.
3) Berl. Ber. **10,** 2147.
4) Wie es scheint soll Hydrochinon in Aether gelöst sein.
5) Berl. Ber. **10, 1614, 2000.**

chinon mit 1 Mol. Chinon beide in Wasser gelöst vermischt, während, im Falle 2 Mol. Chinon auf 1 Mol. Hydrochinon angewandt werden, 1 Mol. Chinon sich an der Zersetzung nicht betheiligt. Hieraus schliesst C. L., dass man das Chinhydron nicht als Verbindung von einem Mol. Hydrochinon mit 2 Mol. Chinon (wie dies Wichelhaus thue), sondern mit einem Mol. Chinon auffassen müsse. Wichelhaus[1]) macht in Folge dieses Angriffs zunächst darauf aufmerksam, dass er sich das Chinhydron aus 2 Mol. Hydrochinon und 1 Mol. Chinon nicht aber umgekehrt gebildet dächte. Bei der Bildung von Chinhydron werde durch den Wasserstoff Chinon oder Chinhydron reducirt. Die Bildung des letzteren erfolge analog der von ihm für die Bildung von Phenochinon aufgestellten Gleichung:

$$2C^6H^4O^2 + 2C^6H^6O^2 = C^{18}H^{14}O^6 + C^6H^6O^2.$$

Chinon. Hydrochinon. Chinhydron. Hydrochinon.

Bei dieser Auffassung des Zersetzungsprocesses glaubt W. die Beobachtungen L's. als eine Bestätigung seiner Formel anführen zu können. Von einer anderen Seite her suchte R. Nietzki[2]) zwischen den beiden Formeln zu entscheiden. Zunächst constatirte er, dass Chinon also auch Chinhydron durch SO^2 glatt in Hydrochinon überführt werden, sowie dass Normal-Jodlösung ohne Einfluss ist auf Hydrochinon. Aendert man die Formel für Chinhydron $C^{12}H^{10}O^4$ in $C^{18}H^{15}O^6$ um, so unterscheidet sie sich von der Wichelhaus'schen Formel $C^{18}H^{14}O^6$ nur durch 1 Atom Wasserstoff. Ist die Formel $C^{18}H^{15}O^6$ die richtige, so sind 3, ist die Formel $C^{18}H^{14}O^6$ die wahre Chinhydronformel, so sind 4 Wasserstoffatome nöthig zur Ueberführung in 3 Mol. Hydrochinon. N. fand nun, dass nach seinen Versuchen, d. h. nach Reduction von im Vacuum getrocknetem Chinhydron durch eine SO^2-Lösung von bekanntem Gehalt und Zurücktitriren der nicht verbrauchten SO^2 durch Jodlösung, für die Formel $C^{18}H^{15}O^6$, d. h. für die alte Formel $C^{12}H^{10}O^4$ entschieden werde, indem die Menge der zu SO^4H^2 oxydirten SO^3H^2 fast genau 3 Atomen Wasserstoff entsprach und nicht 4 Atomen, wie es die W'sche Formel verlangt. Wichelhaus[3]) hält mit Nietzki die Versuche des letzteren für geeignet, die Chinhydronfrage zu entscheiden.

Resorcin besitzt nach sorgfältigen Versuchen vor Calderon[4]) folgende physikalische Constanten. Krystallform orthorhombisch (der von Groth beobachtete Hemimorphismus fand sich nicht an den Krystallen von C.) Schmp. 118°. Sdp. 276.°5 bei 759.7 mm, 210° bei 7 mm. Druck. Dampfdichte 3.862, berechnet 3.808, bestimmt

1) Berl. Ber. **10,** 178, 2005.
2) Berl. Ber. **10,** 2003.
3) Berl. Ber. **10,** 2006.
4) Compt. rend. **84,** 779, 1164.

nach einer Berthelot'schen Modification der Dumas'schen Methode, indem mittelst einer Wasserluftpumpe in dem Ballon der Druck stark vermindert wurde. Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und 15° 0.00007868. Sp. Gew. mit Anwendung von CS^2, in dem Resorcin unlöslich ist bestimmt, 1.2728 bei 0°; 1.2717 bei 15°. C. berechnet aus seinen Versuchen, dass das Molekularvolumen des Resorcins beim Uebergang vom festen in den flüssigen Zustand eine Ausdehnung von 1.3 erfährt. In Wasser löst sich das Resorcin unter bedeutender Temperaturerniedrigung. 100 gr. Wasser lösen bei 0° 86.4, bei 15°.5 147.3, bei 30° 228.6 gr Resorcin. Nach Versuchen über die Molecularvolume der gelösten Substanz kommt C. zu dem Schluss, dass das Resorcin sich in der Lösung verhält als ob es fest und getrennt vom Lösungsmittel darin vorhanden wäre.

Richard Godeffroy [1]) fand, dass beim Kochen einer Resorcinlösung mit normalem chromsaurem Kalium sofort Kaliumdichromat unter Rothfärbung der Lösung auftritt. Unter gleichen Bedingungen wird Ferricyankalium zu Ferrocyankalium reducirt.

Das von Barth [2]) durch Einwirkung von HCl auf Resorcin bei erhöhtem Druck gewonnene ätherartige Derivat des Resorcins, $C^{12}H^{10}O^3$ wurde von L. Barth und H. Weidel [3]) neuerdings untersucht. Zunächst ergab sich, dass die Producte, wie sie durch Einwirkung von HCl, von rauchender Schwefelsäure [4]) von CO^2 und Na [5]) auf das Resorcin entstehen, im Wesentlichen gleichartig sind. Zur Darstellung eignet sich die Salzsäurereaction am Besten. 20 gr. Resorcin werden einige Stunden mit 52CC concentrirter, rauchender Salzsäure auf 180° erhitzt. Es bildet sich ein Harz, das nach Lösung in NH^3 und Wiederausfällen in Alkohol völlig löslich ist. Aus dieser Lösung wird mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung ein voluminöser, schleimiger Niederschlag gefällt, der nach dem Trocknen ein violettrothes Pulver darstellt. Das Filtrat wird eingeengt und mit Wasser ein 2tes Bleisalz gefällt, das mit dem ersten noch verunreinigt ist. Das erste Bleisalz wurde mit HCl resp. SH^2 zerlegt, in Essigsäure resp. alkoholischer Lösung und das mit Wasser gefällte Harz durch Lösen in NH^3 und Wiederausfällen mit HCl gereinigt. Man erhält nach dem Trocknen ein feurig, braunrothes, amorphes Pulver von der Zusammensetzung $C^{12}H^{10}O^3$, welches beim Drücken einen grünen Metallglanz annimmt, in kaltem oder heissem Wasser fast gar nicht, in Aether und kaltem Alkohol sehr schwierig, in heissem Alkohol

1) Arch. Pharm. [3] **10,** 213.
2) Ann. Ch. Ph. **164,** 122 Anm. f. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 255.
3) Berl. Ber. **10,** 1464. Wien. Ber. **76,** II. 77.
4) E. Kopp Berl. Ber. **6,** 447. Annaheim Berl. Ber. **10,** 975.
5) Böttinger Jahresber. f. r. Ch. 1876, 255.

aber, sowie in Eisessig ziemlich leicht löslich ist. Conc. SO^4H^2 löst dasselbe in der Kälte auf, beim Verdünnen fällt es wieder unverändert aus. Wässrige Alkalien lösen die Substanz mit tief dunkelrother Farbe, die Lösungen zeigen namentlich beim Verdünnen eine prachtvolle, grüne Fluorescenz. Acetylchlorid bildet ein amorphes Diacetylderivat, das durch Alkalien in die ursprüngliche Substanz zurückverwandelt wird. Alkalien wirken erst beim Zusammenschmelzen auf $C^{12}H^{10}O^3$ ein unter Rückbildung von Resorcin. Brom in Eisessig veranlasst die Bildung $C^{12}H^6Br^4O^3$, das in Form eines rothbraunen Pulvers erhalten wird. Das 2te oben erwähnte Bleisalz wurde nach derselben Methode zerlegt und daraus ein ziegelrothes amorphes Pulver von der Zusammensetzung $C^{24}H^{18}O^5$, abgeschieden. Das in Aether, Alkohol und Eisessig sehr leicht und auch in kaltem wie heissem Wasser etwas löslich ist. Wässrige Alkalien lösen es mit braungelber Farbe; die Lösung zeigt in nicht zu grosser Verdünnung veilchenblaue Fluorescenz. Acetylchlorid liefert ein zimmtbraunes, beim Reiben sehr electrisch werdendes Diacetylproduct. Durch Schmelzen mit Alkali wird auch der Körper $C^{24}H^{18}O^5$ in Resorcin zurückverwandelt, während es gelingt mit Br in Eisessiglösung ein Hexabromderivat als lichtrothes Pulver zu erhalten. Mit Zinkstaub destillirt ergab sich bei beiden Körpern eine geringe Menge eines anscheinend identischen Oels. Weder mit Na-amalgam, noch mit PCl^3 oder PCl^5 konnten krystallisirende Producte dargestellt werden. Mit NO^3H wurde dagegen eine geringe Menge Isophtalsäure und Pikrinsäure erhalten.

Resorcin (1 Mol.) mit wasserfreier Oxalsäure (2 Mol.) im geschmolzenen Rohr 2—3 Stunden auf 300° erhitzt, ergibt eine tiefbraune, ziemlich dünnflüssige Masse, die in Wasser gegossen einen gelbrothen, flockigen Niederschlag entstehen lässt. Die wässrige Lösung enthielt neben Oxalsäure, Resorcin und Ameisensäure einen Körper, der auf Zusatz von Alkalien oder kohlensauren Alkalien eine tiefbaue Färbung veranlasste, die bald in schmutzigbraun überging und nicht weiter untersucht wurde. Der durch Wasser entstandene Niederschlag, gereinigt durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser, bildet nach dem Troknen ein feines, rothes, sehr leichtes, hygroscopisches Pulver, das von Alkalien leicht gelöst wird zu einer rothen oder gelben Lösung von intensiv moosgrüner Fluorescenz. Aus dieser Lösung wird es durch Säuren unverändert gefällt. In Eisessig ist es löslich. Durch Wasserstoff in statu nascendi wird der Körper entfärbt, sowohl in alkalischer als in essigsaurer Lösung, aber bei Lichtzutritt erscheint rasch die ursprüngliche Farbe. W. Claus und Andreae [1]) nennen diesen Körper Diresorcinketon,

1) Berl. Ber. **10**, 1305.

$CO\langle \begin{matrix} C^6H^3 \langle ^{OH} \\ \quad O \\ C^6H^3 \langle _{OH} \end{matrix}$. Durch Acetanhydrid scheint nur ein Acetyl eingeführt zu werden. Durch Brom fällt aus der alkoholischen Lösung ein schwerer, noch nicht ganz rein erhaltener Körper, der in seiner Färbekraft mit Eosin grosse Aehnlichkeit zeigt.

Monomethylresorcin, $C^6H^4\langle ^{OCH^3}_{OH}$, erhielt J. Habermann [1]), indem er 1 Mol. Resorcin; 2 Mol. methylschwefelsaures Kalium und 2 Mol. Aetzkali zusammenrieb und das Gemisch in zugeschmolzenen Glasröhren 4 bis 5 Stunden auf 160° erhitzte. Der Röhreninhalt wird mit Wasser aufgenommen, mit SO^4H^2 angesäuert mit Aether extrahirt, der Aether abdestillirt und der Rückstand unter Wasserzusatz destillirt. Das Destillat enthält den Di- der Rückstand den Monoäther. Beide werden durch Aether extrahirt und rectificirt. Der Monoäther bildet eine wasserklare, das Licht stark brechende, ölige Flüssigkeit, dichter als Wasser von wenig intensivem und wenig charakteristischem Geruch. Nicht unerheblich in kaltem, reichlich in siedendem Wasser löslich, noch mehr in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung besitzt einen schwach süsslichen hinterher brennenden Geschmack und ist neutral. Mit alkoholischer Kalilösung entsteht ein dicker, an der Luft rasch braunroth werdender Syrup. Zeigt selbst bei — 17° keine Spur von Krystallisation. Sdp. 243—244°. Dimethylresorcin, $C^6H^4(OCH^3)^2$, ist ein farbloses, das Licht stark brechendes Oel, dichter als Wasser, indem es bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig, bei 100° reichlich löslich ist. Mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar. Erstarrt selbst bei 17,°5 nicht. Sdp. 214—215°. Mit Wasserdampf flüchtig. Schliesslich gibt Vf. noch eine Uebersicht über den Schmp. und Sdp. der Methyläther der Diphenole.

Benzylresorcin, das Frédéric Reverdin [2]) durch allmähliges Hinzufügen von Benzylchlorid zu geschmolzenem Resorcin darstellte, bildete den Ausgangspunkt für die Gewinnung des s. g. Chrysolins. Es wird als sehr dickes Oel beschrieben, das erst bei sehr hoher Temperatur unter geringer Zersetzung destillirt und sich in Alkohol zu einer ausgesprochen grün fluorescirenden Flüssigkeit löst. Statt nun das Benzylresorcin zur Chrysolingewinnung mit Phtalsäure und SO^4H^2 zu erhitzen, kann man auch so verfahren: 460 gr. SO^4H^2 werden mit 1 Ko Phtalsäure auf 130—140° erhitzt, alsdann eine Mischung von 1 Ko Resorcin, 460 gr. SO^4H^2

1) Berl. Ber. **10**, 867; Wien. Ber. **74**, II, 490.

2) Monit. scient. [3] **7**, 860.

und 1 Ko Benzylchlorid zugegeben und nun zunächst auf dem Wasserbad im Oelbad auf 130—140° erhitzt. Wenn die Operation vollendet ist, erhitzt man mit Natronlauge, fällt die filtrirte Lösung mit Salzsäure, wäscht aus, löst in Soda und verdampft zur Trockene. Das so erhaltene Natriumsalz ist das Chrysolin. Es bildet eine Masse mit grünem Metallglanz, oder ein rothbraunes Pulver. Die Lösungen besitzen eine prachtvolle grüne Fluorescenz, sie werden von Säuren gefällt. Das Chrysolin fixirt sich direct auf Seide und Wolle, seine Farbe nähert sich der des Curcuma und ist sehr lichtbeständig. Seine Brom-, Jod-, Nitroderivate sind gleichfalls Farbstoffe. Ebenso erhält man Farbstoffe, wenn man statt Benzylchlorid, ein Chlorid der Fettreihe verwendet.

Dichlorresorcin, $C^6H^4Cl^2O^2$, erhielt Georg Reinhardt [1]) bei der Behandlung von Resorcin mit Sulfurylchlorid. Schmp. etwa bei 100°; lässt sich bei höherer Temperatur unzersetzt destilliren.

Trinitroresorcin s. pag. 305.

α-Phenylazodioxyphenyl, (Dioxyazobenzol), $C^6H^5N^2C^6H^3(OH)^2$, entsteht nach P. W. Typke [2]) neben der isomeren β-Verbindung, die in Alkohol weniger löslich ist, beim Zusammengiessen wässeriger Lösungen von salpetersaurem Diazobenzol und Resorcin, als rother Niederschlag. Diesen Niederschlag beschrieben Baeyer und Jäger [3]) beiläufig als den Schmp. 166° besitzend, aber er ist ein Gemenge. Die α-Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform und Benzol, ganz unlöslich in Wasser, durch das sie aus Alkohol in kleinen, rothen Nadeln gefällt wird. Löst sich in verdünnten Alkalien mit gelbrother Farbe und wird durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Schmp. 161°. β-Phenylazodioxyphenyl (β-Dioxyazobenzol) schwer in kaltem leicht in heissem Alkohol löslich, aus dem es in ganz kleinen, feinen, dunkelrothen Nadeln krystallisirt. Verhält sich gegen Alkalien und Säuren wie die α-Verbindung. Schmp. 215°. α-Phenylazodioxytribromphenyl $C^6H^5N^2C^6Br^3(OH)^2$, entsteht beim Zufügen von Brom zu der ziemlich concentrirten Lösung der α-Verbindung in Eisessig. Der entstehende Krystallbrei von feinen rothen Nadeln muss sofort abfiltrirt werden, da er sich mit Brom und Eisessig in Berührung ziemlich bald, rascher noch beim Kochen in Tribromresorcin, Phenol (durch den Bromüberschuss theilweise in Bromphenol überführt) und in Stickstoff zersetzt.

Resorcintrisulfosäure bildet sich nach J. Piccard und A. Humbert [4]) beim längeren Erhitzen fester krystallisirter Resor-

1) Berl. Ber. **10**, 1524.
2) Berl. Ber. **10**, 1576.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 239.
4) Berl. Ber. **10**, 182.

cindisulfosäure mit rauchender Schwefelsäure auf 200° im zugeschmolzenen Glasrohr. Die freie Säure ist sehr löslich. Das sehr charakteristische Bariumsalz, $[C^6H(OH)^2(SO^3)^3]^2Ba^3$, lässt sich, einmal ausgeschieden, nicht wieder in Salzsäure völlig lösen. Pb- und Ca-salz beide krystallinisch und in Essigsäure löslich. Das leicht lösliche Ammonsalz gibt mit Eisenchlorid eine intensiv roth violette, sehr beständige Färbung.

Hydrochinon krystallisirt dimorph wie von Otto Lehmann[2]) festgestellt wurde. Die stabile Modification, meist lange Nadeln, krystallisirt nach P. Groth[3]) im hexagonalen Krystallsystem wie früher schon festgestellt. Der Schmelzpunktsunterschied ist sehr gering, bei 169° fängt die s. g. labile Modification an zu schmelzen, wenig später noch ehe diese Probe ganz flüssig ist und bevor das Thermometer auf 170° gestiegen, die stabile. Die labile Mod. entsteht beim Sublimiren der Substanz in Blättchen, die dem monosymmetrischen Krystallsystem angehören.

Hydrochinon wird nach E. Hepp[4]) in erheblichen Mengen erhalten, wenn man zu einer verdünnten wässrigen Lösung von Nitrophenol in Natronlauge salzsaures Hydroxylamin setzt. Bei gelindem Erwärmen entwickeln sich Ströme von Stickstoff. Der neutralisirten Flüssigkeit entzieht Aether Hydrochinon resp. Chinon.

Dichlorhydrochinon von F. Krafft[5]) aus einem Dichlorchinon vom Schmp. 164° (s. d.) durch Behandlung mit SO^2 gewonnen. Schmp. 172°. Glänzende, feine, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

Trichlorhydrochinon, $C^6Cl^3O^2H^3$, bildet sich nach F. Krafft[6]) bei der directen Oxydation von Benzol mit Kaliumchlorat und SO^4H^2, die ganz nach den nach von Carius zur Darstellung der Trichlorphenomalsäure gegebenen Vorschriften ausgeführt wurde. Mit dieser Substanz stimmt das Trichlorhydrochinon in allen Eigenschaften überein, nur ergaben die Analysen von Carius (mit einer bei 100° und 120° getrockneten Substanz ausgeführt) einen für das Dichlorchinon stimmenden Chlorgehalt. Gleichzeitig mit dem Trichlorhydrochinon bildet sich Trichlorchinon und Dichlorchinon (s. d. pag. 309; 310).

Pyrogallussäure zu einer Lösung vom gleichen Gewichte Fe^2Cl^6 oder $Fe^2(SO^4)^3$ gesetzt, bewirkte nach G. C. Wittstein[7]) eine bedeutende Verdunklung in's Braune. Setzt man zu der klar gewordenen Flüssigkeit allmählich KOH, NaOH oder NH^3, so entsteht zuerst eine

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 255.
2) Groth Zeitschr. **1,** 44.
3) Physikalische Krystallographie pag. 289.
4) Berl. Ber. **10,** 1654.
5) Berl. Ber. **10,** 800.
6) Berl. Ber. **10,** 797.
7) C.Bl. 1877, 621.

braune, fast indigotiefe Färbung, welche weiterhin einer schmutzig purpurrothen Platz macht und endlich wird Alles klar unter Beibehaltung dieses Colorits. Wendet man statt der ätzenden die kohlensauren Alkalien an, so treten unter Entwicklung von CO^2 dieselben Farbenübergänge ein, aber ausserdem entsteht ein permanenter schwarzer, feinpulvriger Niederschlag, der neben einem Zersetzungsprodukt der Pyrogallussäure, Natron, Eisenoxydul, Eisenoxyd und Wasser enthält.

Pyrogallol (20 gr.) in Wasser (100CC) von 13° gelöst bewirkte nach Loew [1]) eine Temperaturerniedrigung auf 9°. Versetzt man die Lösung von Pyrogallol mit PO^4Na^2H, so findet mit mässiger Schnelligkeit eine Oxydation statt, die beträchtlich beschleunigt wird mit Hülfe des von Loew [2]) construirten Schüttelapparates. Aus der Flüssigkeit lässt sich nach beendigter Oxydation mit Aether ein in rothen Nadeln krystallisirender Körper extrahiren, der schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter löslich in Aether und Chloroform, sublimirbar unter theilweiser Zersetzung, über 200° schmilzt. In phosphorsaurem Natron unverändert löslich, während ihn kohlensaure und kaustische Alkalien unter rasch verschwindender tiefblauer Färbung verändern. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenoxydulsalzen eine braunviolette Färbung, mit Kupfer und Bleisalzen rothbraune Niederschläge, färbt Fe^2Cl^6 dunkel, reducirt Fehling'sche Lösung und $AgNO^3$. Loew hält diesen Körper für identisch mit dem von Wichelhaus Pyrogallochinon genannten Körper und mit dem durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat von Girard aus Pyrogallol erhaltenen Purpurogallin genannten Product. Aehnlich wie PO^4Na^2H aber schwächer wirken auf eine wässrige Lösung von Pyrogallol die Alkalisalze der schwächeren Säuren (Essigsäure, Borsäure u. s. w.) Unterschwefligsaures Natrium bewirkt ohne selbst Oxydation zu erleiden eine weitgehende Oxydation des Pyrogallol's.

Phlorobromin, C^6Br^9HO, nennt Rudolph Benedikt [3]) einen Körper, den er erhielt beim Zusatz von 10 Theilen Brom zu 1 Theil Phloroglucin. Das Reactionsproduct wird durch Chloroform gereinigt. Farblose, rhombische Prismen. Schmp. 152². Durch NH^3 wird das Phlorobromin zerlegt in Chloroform und einen aus kochendem Wasser in grossen, rein weissen und undurchsichtigen Krystallen mit rauher Oberfläche krystallisirenden Körper von der Zusammensetzung $C^5Br^6H^4N^2$ und dem Schmelzpunkt 124°, der sich unzersetzt verflüchtigt. Durch Kalilauge wird dieses Zersetzungsproduct in NH^3 und CBr^3H verwandelt. Alkohol verwandelt das Phlorobromin in Pentabromaceton vom Schmp. 76°.

1) J. pr. Ch. **15,** 322.
2) J. pr. Ch. **15,** 327.
3) Ann. Ch. **189,** 165.

Phenolfarbstoffe: Rosolsäure, Aurin, Corallin und Azulin unterzog E. Erhart[1]) einem vergleichenden Studium. Auf die ausführliche Abhandlung, in der die nach den verschiedenen Darstellungsmethoden erhaltenen Substanzen auf ihre Zusammengehörigkeit oder Verschiedenheit untersucht werden, sei verwiesen.

Anhang.

Phenylsulfhydrat gewinnt R. Otto[2]) nach folgendem Verfahren in sehr guter Ausbeute. Man trägt rohes sulfinsaures Zink nach und nach in ein lebhaft Wasserstoff entwickelndes Gemisch aus Zink und Salzsäure ein, fügt von Zeit zu Zeit von Neuem Säure und Metall zu bis alle Sulfinsäure in Sulfhydrat und Disulfid umgewandelt ist. Hierauf fügt man zu der nur wenig freie Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit Zinkstaub in Ueberschuss und erwärmt. Hierdurch wird alles gebildete Disulfid in die Zinkverbindung des Sulfhydrats übergeführt. Schliesslich säuert man mit Salzsäure an und destillirt mit Wasserdampf.

Orthothioameisensäurephenyläther, $CH(C^6H^5S)^3$ hat S. Gabriel[3]) bei Einwirkung von Natriumphenylmercaptan auf Chloroform erhalten. Man erwärmt beide einige Zeit am Rückflusskühler miteinander alsdann mit Salzsäure, wobei ein allmählich erstarrendes Oel sich ausscheidet. Durch Krystallisation aus Alkohol wird diese Substanz rein gewonnen und stellt dann die obige Verbindung dar. Sie bildet kurze, dicke Prismen, rhomboëderartigen Habitus; Schmp. 39,5°; löslich in Aether, Benzol, Nitrobenzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Natronlauge zersetzt den Aether selbst bei 120° nicht, auch rauchende Salzsäure greift ihn erst bei 100° unter Zersetzung in Phenylmercaptan und Ameisensäure an. Chromsäure, Salpetersäure und Kaliumpermanganat, ebenso Brom erzeugen Phenyldisulfid, $(C^6H^5S)^2$. Phenylmercaptan mit Chlorpikrin gemischt wird durch Natrium unter Feuererscheinung und Verkohlung, durch trockenes oder gelöstes NaOH unter Bildung von Phenyldisulfid und ammoniakalischer Dämpfe zersetzt. CCl^4 bildeten mit Natriumphenylmercaptan ein wenig eines dicken Oels, das ebenfalls Phenyldisulfid enthielt. (Ueber Orthiothinameisensäureäthyläther s. p. 153).

Dinitrophenylmercaptan, $C^6H^3(NO^2)^2SH$, entsteht nach Willgerodt[4]) sowohl beim Kochen von Sulfoharnstoff und α-Dinitrochlorbenzol mit Alkohol am Rückfluss, als auch beim Erhitzen einer solchen Mischung im geschmolzenen Rokr auf 100—158°

1) Arch. Pharm. [3] **11**, 481.
2) Berl. Ber. **10**, 939.
3) Berl. Ber. **10**, 185.
4) Berl. Ber. **10**, 1686.

und zwar neben CO^2, C^2H^5Cl, $C^2H^4O^2$. Derselbe Körper war von W. früher[1]) bereits auf andere Weise dargestellt worden.

Ueber eine eigenthümliche **Einwirkung von Schwefelwasserstoff und alkalischer Sulfide auf aromatische Nitroverbindungen** berichten F. Beilstein und A. Kurbatow[2]). Leitet man Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Chlordinitrobenzol, $C^6H^4\overset{1}{Cl}\overset{2}{NO^2}\overset{4}{NO^2}$, so findet eine Reaction nur nach Zusatz und nach Massgabe der Menge von Ammoniak statt. Es bildet sich Tetranitrophenylsulfid $C^6H^3(NO^2)^2\text{-}S\text{-}C^6H^3(NO^2)^2$. Dieses krystallsirt aus Eisessig in gelben Nadeln. Schmp. 139°. Es entsteht auch unter Anwendung von K^2S oder KSH statt H^2S und NH^3. Es ist dieselbe Verbindung, welche Rudnew aus Bromdinitrobenzol erhalten hatte. Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure geht es in das Sulfon $[C^6H^3(NO^2)^2]SO^2$(?) über, das aus Eisessig in prächtigen gelben Prismen krystallisirte und bei 204—241° schmolz. Willgerodt hat aus Chlordinitrobenzol und Schwefelwasserstoff-Anilin Dinitrophenylmercaptan $C^6H^3(NO^2)^2SH$ ebenso erhalten, wie bei Anwendung von Sulfoharnstoff (siehe pag. 320). Aus Nitro-p-dichlorbenzol (Schmp. 55°) erhielten Vrff. Chlornitrophenylmercaptan, $C^6H^3\overset{4}{Cl}\overset{2}{NO^2}\overset{1}{SH}$, sowohl mit $(NH^4)SH$ als auch mit KSH. Dieses Mercaptan schmilzt bei 212—213°. Alkoholisches Schwefelkalium erzeugte Dichlordinitrophenylsulfid, $C^6H^3ClNO^2\text{-}S\text{-}C^6H^3ClNO^2$, aus Eisessig in gelben Nadeln krystallisirend und bei 149—150° schmelzend.

Toluol und seine Derivate.

Das feste **Trichlortoluol** entsteht allein aus dem bei 196° siedenden Gemenge der 3 Isomeren Dichlortoluole bei fortgesetzter Chlorirung und das von Aronheim und Dietrich[3]) beschriebene flüssige Trichlortoluol, das schon bei 90° schmolz, ist nach Richard Schultz[4]) ein Gemisch von Tri- und Di- oder Tetrachlortoluol.

Halogenderivate der isomeren Nitrotoluole sind von Carl Wachendorf dargestellt worden, worüber früher[5]) berichtet wurde, jetzt liegt die ausführliche Abhandlung[6]) vor.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 228.
2) Berl. Ber. **10**, 1992.
3) Berl. Ber. **8**, 1405.
4) Ann. Ch. **187**, 274.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 260.
6) Ann. Ch. **185**, 259.

Da Richard Schultz constatirt hatte, dass das bei 196° siedende Dichlortoluol ein Gemisch von wenigstens drei Isomeren ist, (siehe bei Dichlorbenzoësäuren und oben), so war es von Interesse zu erfahren, ob das das daraus entstehende Trichlortoluol ein einheitliches Product sei. Aronheim und Dietrich [1]) beschreiben nun zwar ein Trichlortoluol, das um 2° höher siedet als das bekannte und schon bei 9° schmilzt, aber R. Schultz [2]) zeigt nun, dass dieses ein Gemisch von Di-, Tri- und Tetrachlortoluol ist. R. Sch. beschreibt im Anschluss hieran einige **Derivate des Trichlortoluols.**

Bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure auf jenes Gemisch entstand dasselbe Nitroproduct wie aus dem bekannten festen Trichlortoluol, ferner beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure schied sich geradezu weitaus zum grössten Theile festes Trichlortoluol ab, woraus zu schliessen, dass die rauchende Schwefelsäure auf das beigemengte Di- oder Tetrachlortoluol einwirkt, das feste Trichlortoluol aber unverändert lässt, so dass es sich aus einem Gemenge leicht ausscheidet.

Beilstein und Kuhlberg beschreiben [3]) kurz ein Nitrotrichlortoluol, welches sie durch Eintragen und Lösen des Trichlortoluols »in höchst concentrirter Salpetersäure« bekommen haben, und dessen Schmelzpunkt sie auf 58° angeben. Nach dieser Vorschrift wurde verfahren und ein nitrirtes Produkt erzeugt, dessen Schmelzpunkt 58° mit der Beilstein'schen Beobachtung gut übereinstimmte. Dieser Nitrokörper ward mit Zinn und Salzsäure reducirt, um ihn in eine Amidoverbindung zu verwandeln. Bei dieser Gelegenheit stiess die merkwürdige Thatsache auf, dass nur ein unverhältnissmässig kleiner Theil durch den nascirenden Wassertoff angegriffen und von der Salzsäure gelöst wurde. Die in Salzsäure lösliche Substanz wurde mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Ergebniss waren weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 89°. Der nicht in Salzsäure lösliche Theil schmolz um 78° und erzeigte sich als festes Trichlortoluol. Hiernach konnte man auf die Annahme kommen, dass aus dem Nitrotrichlortoluol die Nitrogruppe NO^2 durch H wieder verdrängt worden, während in einem anderen Theile der Sauerstoff der NO^2 Gruppe durch zwei Atome H vertreten sei, und so das erwartete Amidotrichlortoluol gebildet wäre. Aus der salzsauren Zinnlösung fällte Ammoniak nichts mehr, nachdem das Zinn durch Einleiten von H^2S beseitigt war. Aether extrahirte ebenfalls nichts aus dem Zinnsulfid sowohl, als auch aus der mit Ammoniak

1) Berl. Ber. **8,** 1405.
2) Ann. Ch. **187,** 274.
3) Ann. Ch. **152,** 240.

nicht fällbaren Lösung. Obige Vermuthung von der Rückwärtsbildung des Trichlortoluols erschien indessen wenig wahrscheinlich, viel mehr leuchtete es ein, das angewandte Nitroprodukt als ein Gemisch von Trichlortoluol und Nitrotrichlortoluol zu betrachten. Eine Analyse bestätigte diese Vermuthung.

Auf's Neue ward nun eine Portion Trichlortoluol der Nitrirung unterworfen. Auf gepulvertes Trichlortoluol tropfte höchst concentr. Salpetersäure (sp. Gew. 1,52), und bei ganz gelinder Erwärmung war (unter Zusatz überschüssiger Säure) bald Alles gelöst. Das Ganze in's Wasser gegossen fiel ohne Oelabscheidung diesmal (wie Beilstein bemerkte) ein fester Körper, der aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt bei 88,5° (uncorrig.) schmolz. Die Krystalle sind lange weisse Nadeln. Bei 20° lösten sich 0,3658 Gr. in 7,4596 als Alkohol, also 4,9%. Ein Oxydationsversuch des Mononitrotrichlortoluols mit Kaliumpermanganat, wie es Emmerling angibt [1]), scheiterte, gerade so wie der Versuch Beilstein's Chromsäure auf sein Nitrotrichlortoluol oxydirend wirken zu lassen. Nach dreitägigem Kochen war noch keinerlei Einwirkung eingetreten.

Monamidotrichlortoluol, $C^6H(NH^2)Cl^3CH^3$, die Reduction des Nitrotrichlortoluols, 88,5° schmelzend, mittelst Zinn und Salzsäure war eine vollständige und befriedigende. In Salzsäure löst sich die ganze Menge schliesslich auf und fiel auf Zusatz von Wasser schön weiss. Aus Alkohol krystallisirt schossen rosettenförmig schöne weisse Nadeln von seideartigem Aussehen an, die den Schmp. 91° (uncorr.) besassen. Charakteristisch ist dieser Verbindung bei einigem Stehen an der Luft das Eintreten einer prächtigen Rosafärbung, welche auf Zusatz von viel Alkohol verschwindet. Die Gegenwart der drei Chloratome wirken ungünstig auf den basischen Charakter des Körpers ein. Es gelang nicht, völlig rein das salzsaure Salz der Base darzustellen, ebenso misslang eine Ueberführung in die Diazoverbindung durch salpetrige Säure; auch das Einschmelzen mit Schwefelkohlenstoff behufs Gewinnung eines geschwefelten Harnstoffes führte zu keinem Erfolge. Dagegen wurden folgende andere sehr schön krystallisirende Derivate der Base dargestellt.

Benzoyltrichlortoluidin, $C^6H[NH(C^6H^5CO)]Cl^3CH^3$. Das Amidotrichlortoluol wurde mit Benzoylchlorid im Rohr bei 100° erhitzt. Mit starkem Druck entwich beim Oeffnen Salzsäure. Das krystallinische Produkt im Rohr wurde mit Sodalösung behandelt, um Salzsäure, Benzoësäure und überschüssiges Benzoylchlorid zu entfernen, und so lange gewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Salzsäure keine Benzoësäure mehr erzeugte. Alsdann wurde der krystallinische

1) 8, Berl. Ber. 880.

Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt; schwer löslich in vielem heissem Alkohol. Man erhält Krystalle in schönen weissen Nadeln.

Acetyltrichlortoluidin, $C^6H[NH(CH^3CO)]Cl^3CH^3$, aus Amidotrichlortoluol und Acetylchlorid bei 130° während 10 Stunden erhitzt. Es scheiden sich Krystalle ab. Flüssigkeit und Krystalle mit Wasser zur Entfernung von überschüssigem Acetylchlorid behandelt. Nach Befreiung davon der Rückstand aus Alkohol, in dem er sich leicht löste, zur Krystallisation vorbereitet. Es bildeten sich weisse, nadelförmige Krystalle, die sich rosettenartig anordneten und den Schmelzp. 190—191° zeigten.

Dinitrotrichlortoluol, $C^6(NO^2)^2Cl^3CH^3$, die Wirkung einer Mischung von Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) und conc. Schwefelsäure im Verhältniss 2:1 auf Trichlortoluol ist anfangs bei wenig Zusatz der Mischung etwas lebhaft, dann glatt und allmählich — auch beim gelinden Erwärmen. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein fester Körper aus. Die Reaction ist beendet. In Wasser gegossen und das feste Produkt aus sehr vielem heissem Alkohol krystallisirt ergiebt sich ein schwach gelb gefärbter Körper, der in kleinen Nadeln krystallisirt und bei 225° schmilzt. Der Körper ist in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich. Die Reduction dieses Körpers ist mit Schwierigkeiten verbunden. Zinn und Salzsäure greifen nur ganz wenig an, da das Dinitrotrichlortoluol wegen seines hohen Schmelzp. nicht in kochender Salzsäure schmilzt, deshalb vom nascirenden Wasserstoff auch nicht ordentlich reducirt wird. Mit Zink und gasförmiger Salzsäure in alkoholischer Lösung verspricht bessere Ausbeute, doch ist auch diese Methode nicht glatt. Soviel kann behauptet werden, dass das Diamidotrichlortoluol grosse Neigung zur Oxydation besitzt — wahrscheinlich zu $C^6NO^2NH^2Cl^3CH^3$, und dass dieses Produkt ein gefärbter Körper zu sein scheint.

Benzylidenchlorid in der 3—4fachen Menge Alkohol gelöst und mit dem halben Gewicht Zinkstaub am Rückflusskühler erhitzt, liefert Stilben (Eduard Lippmann und Josef Hawliczek[1])).

p-Brombenzylbromid lässt sich nach C. Loring Jackson und Woodbury Lowry[2]) direct aus Benzylbromid durch Behandlung mit Brom unter Zusatz von etwas Jod in der Kälte gewinnen, aber weniger gut wie aus p-Bromtoluol. p-Brombenzylcyanid, $C^6H^4Br\text{-}CH^2CN$, durch Kochen einer alkoholischen Lösung des p-Brombenzylbromides mit KCN und Fällen mit Wasser als rasch erstarrendes Oel erhalten. Die Krystalle bilden abgestumpfte, mit leichter Spaltung versehene Quadratoctaeder. Schmp. 46°. Geruch stark und unangenehm. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in

1) Wien. Ber. **74**, II. 310. 2) Berl. Ber. **10**, 1209.

Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. p-Brombenzylsulfocyanat, $C^6H^4Br_CH^2SCN$, durch Kochen vom p-Brombenzylbromid mit Kaliumsulfocyanat erhalten. Bildet weisse, oft 5 cm lange Bänder, die aus weissen zusammenklebenden Nadeln bestehen, hat einen starken und unangenehmen Geruch und ist in Alkohol sehr löslich. Schmp. 25°.

o-Toluidin. Lässt man wässrige Lösungen von salzsaurem o-Toluidin mit Fe^2Cl^6 stehen, so scheiden sich schon nach kurzer Zeit blaue Flocken ab. Nach 24stündigem Stehen wurde abfiltrirt mit heisser, verdünnter Salzsäure, bis zum Verschwinden der Eisenreaction, mit verdünnter Sodalösung, mit heissem Wasser und Alkohol gewaschen. Nach dem Trocknen wird ein violettblaues, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Wasser, Alkohol, Aether etc. so gut wie unlösliches, dagegen in Anilin lösliches Pulver erhalten. Salzsäure verwandelte die blaue Farbe in eine grünliche, verdünnte Salzlösung und heisses Wasser stellen die blaue Farbe wieder her. Dieser Körper, den Ladenburg[1]) Toluidinblau nennt und sich dem Indigblau in seinen Eigenschaften nähert, unterscheidet sich von diesem dadurch, dass er keine Küpe gibt, sowie dadurch, dass die durch Eingiessen der durch gelindes, längeres Erwärmen mit conc. SO^4H^2 erhaltenen blauen Lösung in Wasser erhaltene blaue Flüssigkeit an der Luft alsbald farblos wird.

o-Toluidin versuchte R. Nietzki[2]) vergeblich mittelst Amylnitrit in die entsprechende Diazoamidoverbindung zu überführen. Als ungemein scharfes Reagenz auf o-Toluidin empfiehlt Nietzki[3]) p-Diamidotoluol. (p-Toluylendiamin). Versetzt man eine sehr verdünnte Lösung eines o-Toluidinsalzes mit etwas p-Diamidotoluol, so wird diese Flüssigkeit auf Zusatz von Fe^2Cl^6 intensiv grün gefärbt. Diese Reaction zeigen die beiden anderen Toluidine nicht, sie verdankt ihre Entstehung wohl einem dem Rosanilinbildungsprocesse ähnlichen Vorgang.

Formo-o-toluid, $C^7H^7_NH_CHO$, durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Moleküle o-Toluidin und Ameisensäure am aufsteigenden Kühler und Destillation des Reactionsproductes dargestellt, von A. Ladenburg[4]), bildet aus Alkohol krystallisirt, in dem es sehr löslich ist, wohlausgebildete Tafeln. Schmp. 56,5 bis 57,5°, Sdp. etwa 288°, genaue Angabe des Letzteren nicht möglich wegen geringer Zersetzung bei dieser Temperatur. Formo-o-toluid liefert beim Erhitzen für sich auf 300° unter anderem Me-

1) Berl. Ber. **10,** 1127.
2) Berl. Ber. **10,** 667.
3) Berl. Ber. **10,** 1157.
4) Berl. Ber. **10,** 1128.

thenylditolyldiamin (s. d.); beim Erhitzen mit P^2O^5 o-Toluidin.

Isoformo-o-toluid, C^8H^9O, nennt A. Ladenburg [1]) einen Körper, den er durch Destillation gleicher Mengen zusammengeschmolzenen o-Toluidins und Oxalsäure erhielt. Besser erhitzt man bis zum Aufhören der Gasentwicklung giesst den Retortenrückstand aus, pulverisirt. wäscht mit Alkohol, Aether und verdünnter Salzsäure und krystallisirt aus heissem Toluol oder Eisessig um. Verfilzte Nadeln. Schmp. 211°.

Dimethyl-o-toluidin, $C^7H^7N(CH^3)^2$, aus reinem o-Toluidin genau wie die entsprechende Paraverbindung (s. unten) dargestellt, siedet bei 103°. Farbloses, durchsichtiges Oel von charakteristischem, aromatischem Geruch. Trimethyl-o-tolylammoniumjodid $C^7H^7N(CH^3)^2$-CH^3J, krystallisirt in grossen gut ausgebildeten Nadeln, die der Luft ausgesetzt eine schwache Purpurfarbe annehmen.

Nitrosoacet-p-toluid, $C^6H^2(CH^3)$-$N(NO)C^2H^3O$, in gleicher Weise von Otto Fischer [2]) dargestellt wie das Nitrosoacetanilid [3]) von ihm gewonnen wurde, schmilzt bei 80° unter Zersetzung. Es ist in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig sehr leicht löslich, etwas schwerer in Petroleumäther, aus dem es in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt. Verpufft beim Erhitzen. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Beim Reduciren treten dieselben Erscheinungen ein, wie bei der Reduction des Nitrosoacetanilids. Es wird stets Acetparatoluid regenerirt unter Abspaltung der Nitrosogruppe.

Monomethyl-p-toluidin, $C^7H^7NHCH^3$, wurde von Alonzo L. Thomsen [4]) nach derselben Methode gewonnen nach der A. W. Hofmann das Monomethylanilin (s. d.) isolirt hat. CH^3Cl wurde in siedendes p-Toluidin geleitet, die Reactionsmasse durch Aether von dem p-Toluidin getrennt, in ätherischer Lösung durch verdünnte SO^4H^2 von p-Toluidin befreit und nach Verdunsten des Aethers das Mono- $3^1/_2$ Theile von dem gleichzeitig gebildeten Dimethyltoluidin (1 Theil) getrennt. Aus der Acetverbindung durch Kochen mit conc. HCl und Fällen mit NaOH abgeschieden, bildet das Monomethyltoluidin ein hellgelbes Oel von angenehm aromatischem Geruch. Sdp. 208°. Acetmonomethyltoluidin, $C^7H^7NCH^3C^2H^3O$, farblose Krystalle, schwer löslich in kaltem und heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 83°. Sdp. 283°.

Nitrosomethyltoluidin, $C^7H^7NCH^3NO$, durch Versetzen einer gut abgekühlten Lösung von Monomethyltoluidin in HCl mit

---

1) Berl. Ber. **10**, 1128.
2) Berl. Ber. **10**, 959.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 235.
4) Berl. Ber. **10**, 1582.

KNO^2. Aus einer Mischung von Alkohol und Aether in grossen, gut ausgebildeten Prismen erhalten. Schmp. 64°. In Wasser unlöslich. Dinitromethyltoluidin, $C^7H^5(NO^2)^2NHCH^3$, aus verdünntem Alkohol in hellrothen Nadeln. Schmp. 129°. Dimethyl-p-toluidin, $C^7H^7N(CH^3)^2$, durch wiederholte Behandlung von p-Toluidin mit CH^3J erhalten aus der zunächst entstehenden weissen krystallinischen Jod-Ammoniumverbindung mit Silberoxyd und Destillation des Ammoniumoxydhydrates. Farblose durchsichtige Flüssigkeit von charakteristisch aromatischem Geruch. Sdp. 208°. Die Base ist wohl identisch mit dem früher von A. W. Hofmann [1]) durch Zersetzung der Jod-Ammoniumverbindung bei hoher Temperatur erhaltenen Körper.

o-Toluylendiamin (Schmp. 89°) liefert nach A. Ladenburg [2]) mit Salicylaldehyd eine condensirte Base, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Methenyltoluylendiamin, $C^7H^6N^2H{\equiv}CH$, entsteht nach A. Ladenburg [3]), wenn man gleiche Theile von o-Toluylendiamin (p-m-Toluylendiamin, Schmp. 89°) und Ameisensäure längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt und destillirt. Bei sehr hoher Temperatur erhält man ein krystallinisch erstarrendes Oel, das sich durch Krystallisation nicht reinigen liess, da es sich aus den Lösungsmitteln als Syrup abschied. Schmp. 98—101°. Platindoppelsalz, $(C^8H^8N^2HCl)^2PtCl^4$, aus heissem Wasser umkrystallisirt, wird in schönen gelben Prismen erhalten.

Methenyldi-o-tolyldiamin, $C^{15}H^{16}N^2$, wird nach A. Ladenburg [4]) erhalten durch Erhitzen von Formo-o-toluid (s. d.) in einer aufwärts gerichteten Retorte und Destillation bis das Thermometer 300° zeigt. Der Retortenrückstand, wurde durch mehrmalige Krystallisation aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle und darauf folgende Krystallisation aus Toluol gereinigt. Neben dem neuen Körper entstehen Toluidin, CO und CO^2. Farblose glänzende Prismen. Schmp. 153°. Selbst in heissem Alkohol ziemlich schwer, in heissem Toluol leicht löslich. Liefert mit Br in CS^2 ein Bromadditionsprodukt $C^{15}H^{16}N^2Br^2$, das leicht zersetzlich ist und bei der Oxydation Toluchinon. Zum Vergleich hat A. L. das Methenyldi-o-tolyldiamin aus PCl^3 und toluidinhaltigem Formotoluid dargestellt. Das Reactionsprodukt wurde direct in Wasser gelöst und die Base mehrfach aus Alkohol und Toluol umkrystallisirt. Schmp. 150°. Die Platindoppelsalze der auf beide Arten dargestellten Körper sind identisch.

1) s. Berl. Ber. **10**, 1585 Anm. Berl. Ber. **5**, 711.
2) Berl. Ber. **10**, 1127.
3) Berl. Ber. **10**, 1123.
4) Berl. Ber. **10**, 1130; 1260.

Aethenyldi-o-tolyldiamin, $C^{16}H^{18}N^2$, aus o-Toluidin, Eisessig und PCl^5. Krystallisirt in farblosen Nadeln. Löst sich leicht in verdünnter HCl. Schmp. 140,°5.

Salzs. **Benzylamin** schmilzt bei 240°, salzs. **Dibenzylamin** bei 256°. (P. Spica [1])).

Tri-p-brombenzylamin, $(C^6H^4BrCH^2)^3N$, entsteht durch directe Vereinigung von alkoholischem Ammoniak mit p-Brombenzylbromid bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Alkohol wird es von einer darin fast unlöslichen Substanz getrennt, und krystallisirt daraus in fächerartigen Nadelgruppen, oder in etwas grösseren, unregelmässigen Prismen. Schmp. 78—79°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. (C. Loring Jackson und Woodbury Lowry [2])). Bromhydrat, weisse Schuppen, die etwa bei 270° schmelzen, in Wasser nicht, in Alkohol, selbst kochendem kaum, wohl aber in Aether löslich sind.

Dimethylphenylbenzylammoniumoxydhydrat, $C^6H^5N(CH^3)^2CH^2C^6H^5_OH$, wird durch Behandlung des entsprechenden Ammoniumchlorides mit schwefelsaurem Silber und Fällen des Sulfats mit Barythydrat erhalten, als nicht krystallisirender Syrup, der sich bei der trocknen Destillation glattauf zersetzt in Benzylalkohol und Dimethylanilin.

Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid, $C^6H^5N(CH^3)^2(CH^2C^6H^5)Cl+H^2O$, erhielten W. Michler und A. Gradmann [3]) bei der directen Vereinigung von Dimethylanilin und Benzylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, aus welchen Lösungsmitteln das Chlorid in schönen, tafelförmigen Krystallen erhalten wird. Schmp. 110°. Verflüchtigt sich beim Erhitzen und zerfällt bei der trockenen Destillation in seine Componenten.

Platindoppelsalz, $[C^{15}H^{18}NCl]^2+PtCl^4$, hellgelber, pulveriger Niederschlag. Erhitzt man das Ammoniumchlorid mehrere Stunden auf 220—230°, so erhält man eine honigartige Masse als Reactionsproduct, das sich bis auf Spuren in Wasser löst. NaOH scheidet aus der Lösung der Chlorhydrate eine ölige Base ab, deren Hauptbestandtheil bei 335° übergeht. Die Analyse des Platindoppelsalzes dieser Base lässt die Wahl zwischen den Formeln:

$$N(CN^3)^2_C^6H^4_CH^2_C^6H^5 \text{ oder } N{<}^{CH^3}_{(CH^2_C^6H^5)^2}.$$

1) Gaz. ch. it. **7**, 90.
2) Berl. Ber. **10**, 1211.
3) Berl. Ber. **10**, 2078.

p-Diazoamidotoluol aus p-Toluidin und Diphenylnitrosamin (s. pag. 228.)

m-Azotoluol erhielt J. Barsylowsky [1]) bei der Behandlung von m-Nitrotoluol mit Zinkstaub und Aetzkali in alkoholischer Lösung. Krystallisirt aus Alkohol in schönen, losen, orangerothen, grossen Krystallen. Schmp. 54°.

o-Amidotolyl-azo-o-tolyl (Amidoazotoluol) $C^6H^4CH^3\text{–}N{=}N\text{–}C^6H^3(NH^2)CH^3$, gelang es R. Nietzki [2]) darzustellen, indem er durch das auf einer gesättigten Kochsalzlösung schwimmende o-Toluidin einen mässig raschen Strom salpetriger Säure leitete, die lebhaft absorbirt wird. Das o-Toluidin verwandelt sich in kurzer Zeit in ein tiefbraunes, dickflüssiges Oel. Waschen mit Wasser und Natronlauge und HCl liefern das salzsaure Salz, aus dem NH^3 die freie Base abscheidet in Gestallt eines gelbbraunen, rasch krystallinisch erstarrenden Oels. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Base in dünnen, goldglänzenden Blättchen, aus concentrirtem in grösseren, tafelförmigen, dunkelgelben Krystallen mit blauem Flächenschimmer, vom Schmp. 100°, in Wasser ist sie fast unlöslich. Einmal geschmolzen bleibt der Körper lange im Zustand der Ueberschmelzung. Salzsaures Amidotolyl-azo-tolyl bildet dünne, langestreckte Täfelchen, die sich gewöhnlich krumm biegen. Chloroplatinat, feine, braune Täfelchen. Sulfat, ausgezeichnet durch viel geringere Löslichkeit. Liefert mit Sn und HCl p-Diamidotoluol. Bei der Oxydation mit Braunstein und SO^4H^2 Toluchinon (s. d.); o-Amidotolyl-azo-p-tolyl (o-Amido-p-azotoluol, $\overset{p}{C^7}H^7\text{–}N{=}N\text{–}C^7H^6(\overset{o}{NH^2})$, entsteht, wenn man die Diazoamidoverbindung des p-Toluidins (erhalten durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung von 2 Theilen p-Toluidin, 1 Theil Amylnitrit in 8—10 Theilen Aether) mit der 8—10 fachen Menge Alkohol übergiesst und etwas mehr als die theoretische Menge salzsaures o-Toluidin zusetzt. Nach 4—5 Stunden sind die Krystalle der Diazoverbindung verschwunden, man erhält durch Kochen mit verdünnter HCl das Chlorhydrat der neuen Base. Die freie Base bildet ebenfalls tafelförmige Krystalle vom Schmp. 127°—128°, die den Krystallen der o-Verbindung sehr ähnlich sind. Das salzsaure Salz bildet zinnoberrothe Nadeln mit stahlblauem Reflex. Platinsalz, in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche, violett schimmernde Nadeln.

Amidophenyl-azo-p-tolyl, (Amidobenzol-p-azotoluol), $C^7H^7(p)\text{–}N{=}N\text{–}C^6H^4NH^2$, durch Einwirkung von $C^6H^5NH^2 \cdot HCl \cdot$ auf

1) Berl. Ber. **10**, 2097. 2) Berl. Ber. **10**, 662, 1155.

p-Diazoamidotoluol dargestellt, krystallisirt in zolllangen, dunkelgelben Nadeln mit prachtvoll blauem Schimmer. Schmp. 147°. Das Chlorhydrat bildet rosenrothe, rhombische Täfelchen mit perlmutterartigem Glanz. Platinsalz, feine braune Nadeln, Silbersalz, beständig, scheidet sich beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit wässriger Lösung von $AgNO^3$ in Gestalt goldgelber Schuppen aus.

m-Amidotolyl-azo-m-tolyl (m-Amidoazotoluol) wird aus m-Toluidin erhalten, indem man salpetrige Säure durch eine alkoholische Lösung desselben oder direct durch die auf einer Kochsalzlösung schwimmende Base leitet. Die aus dem Chlorhydrat ausgeschiedene Base krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, breiten Nadeln, die bei 80° schmelzen. Dass auch bei dieser Base sich die Amidogruppe zur Azogruppe in Parastellung befindet, wurde nachgewiesen durch die Oxydation des bei der Reduction entstehenden Basengemisches zu Toluchinon; was voraussetzt, dass bei der Reduction dasselbe p-Diamidotoluol (s. d.) gebildet worden war, wie bei der Reduction von o-Amidotolyl-azo-o-tolyl. Die Salze dieser Base zeichnen sich vor den früher beschriebenen Isomeren durch viel geringere Löslichkeit aus. Das Chlorhydrat, aus siedendem salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt, bildet lange, dunkelstahlblaue Nadeln, die sich selbst in heissem Alkohol ziemlich schwierig lösen und wie alle hierher gehörigen Verbindungen durch Wasser zersetzt werden. Das Platinsalz bildet feine in Wasser und Alkohol fast unlöliche Blätter, die einen gelblichen Metallschimmer zeigen.

m-Amidotolyl-azo-p-tolyl (m-Amido-p-azotoluol) entsteht unter Austritt von p-Toluidin, wenn man salzsaures m-Toluidin mit p-Diazoamidotoluol zusammenbringt. Die Base krystallisirt aus Alkohol in grossen gelben Blättern, die bei 127° schmelzen. Das Chlorhydrat krystallisirt in kleinen, sternförmig gruppirten, stahlblauen Blättern. Das Chloroplatinat bildet kleine bronceglänzende, sehr schwer lösliche Nadeln. Fügt man zu der Lösung eines Salzes des p-Diamidotoluols ein Oxydationsmittel Fe^2Cl^6, Kaliumbichromat, Braunstein, $PtCl^4$ u. s. w. so tritt bei Gegenwart der geringsten Spuren von o-Toluidin eine prachtvoll grüne Farbenreaction ein, die bei einem Ueberschuss des Oxydationsmittels bald in ein schmutziges Roth übergeht. Behandelt man die mit SO^4H^2 versetzte Lösung von p-Diamidotoluol mit einem der obigen Oxydationsmittel, besonders mit Braunstein in der Wärme, so bildet sich Toluchinon (s. d.)

p-Diamidotoluol, $C^6H^3CH^3(NH^2)^2$ (1,2,5) nennt R. Nietzki[1])

1) Berl. Ber. **10**, 832, 1157.

die durch Reduction von o-Amidotolyl-azo-m-tolyl (Orthoamidoazotoluol) oder m-Amidotolyl-azo-m-tolyl (Metaamidoazotoluol) mit Sn oder HCl, Versetzen mit überschüssigem Alkali und Extrahiren mit Aether dargestellte Base. Durch fractionirte Destillation wird sie vom den gleichzeitig entstehenden o- oder m-Toluidin getrennt, da sie erst bei 273—274° als dickflüssiges Oel übergeht, das nach einiger Zeit zu einer blättrigen Krystallmasse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol werden farblose, rosettenartig gruppirte Tafeln erhalten, die dem Schmp. 64° zeigen. Gleichzeitig mit R. Nietzki erhielt auch Otto N. Witt[1]) diese von ihm p-Toluylendiamin genannte Base und zwar sowohl bei der Reduction von o-Amidotolyl-azo-o-tolyl, als durch Erhitzen dieses Körpers mit salzsaurem o-Toluidin, im letzteren Falle neben Saffranien (s. d.). Alle Angaben über die Eigenschaften verdanken wir jedoch R. Nietzki. Das p-Diamidotoluol löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwierig in kaltem, leichter in heisem Benzol. Im trocknen Zustande ist es luftbeständig, die wässrige Lösung färbt sich an der Luft schnell roth und setzt eine braune amorphe Substanz ab. Mit Säuren bildet die Base gut krystallisirende Salze, von denen das salzsaure Salz sich aus der heissen, mit überschüssiger Salzsäure versetzten Lösung in Form feiner, perlmutterglänzender Blättchen beim Erkalten ausscheidet. Erwärmt man die freie Base mit Essigsäure-Anhydrid, so bildet sich $C^6H^3CH^3(NHC^2H^3O)^2$, das aus heissem Alkohol in grossen farblosen Prismen krystallisirt. Durch Erhitzen dieses Acetylderivates mit concentrirter HCl auf 150° erhält man das Chlorhydrat der Base in völliger Reinheit.

Dibenzyltoluylendiamin, $C^7H^6\langle{NC^7H^6 \atop NC^7H^6}$, bildet sich bei mehrstündigem Erhitzen von einem Theil o-Toluylendiamin mit 2 Theilen Benzaldehyd im Oelbad im offenen Kolben auf 180°. Aus dem durch Extraction des erkalteten, pulverisirten Retortenrückstandes mit HCl gewonnenen salzsauren Salz wird die Base mit NH^3 abgeschieden. Schmp. 188°—191°. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, namentlich in der Wärme, aus letzterem in glänzenden wasserhellen Prismen krystallisirend. Platindoppelsalz $(C^2H^{18}N^2HCl)^2 PtCl^4$, in heissem Wasser und in heisser Salzsäure fast unlöslich; lässt sich aber aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisiren und wird so in Warzen erhalten. [A. Ladenburg[2])].

Diphtalyltoluylendiamin, $C^7H^6(NC^8H^4O^2)^2$, lässt sich nach A. Ladenburg[3]) durch Erhitzen von zwei Theilen Phtalsäure-An-

1) Berl. Ber. **10,** 874.
2) Berl. Ber. **10,** 1126.
3) Berl. Ber. **10,** 1125.

hydrid und einem Theil o-Toluylendiamin (Schmp. 89°) in einer Retorte bis die Masse ruhig fliesst, Extrahiren der erkalteten pulverisirten Masse mit Lösungen von kohlensaurem Natrium in gelinder Wärme und Umkrystallisiren des ungelöst Gebliebenen erhalten. Aus Eisessig in dicken, glänzenden, meist noch gelblich gefärbten Prismen. Schmilzt ohne Zersetzung über 270°. Bei der trocknen Destillastion verkohlt es grösstentheils.

Toluolsulfosäuren. Toluol liefert entgegen der bisherigen Annahme nach H. Beckurt's [1]) nicht zwei, sondern drei isomere Toluolsulfosäuren bei Behandlung von Toluol mit SO^4H^2 auf dem Wasserbad oder mit rauchender Schwefelsäure. Stellt man aus den Kaliumsalzen die Chloride dar, so lassen sich die flüssigen Chloride der Ortho- und Meta-Säure leicht von dem festen Chlorid der Para-Säure trennen. Verwandelt man die flüssigen Chloride in die Amide, so erhält man neben dem in Alkohol schwer löslichen bei 153—154° schmelzenden Amid der Orthosäure das in Alkohol leicht lösliche bei 104—105° schmelzende Amid der Meta-Säure.

p-Nitrotoluolsulfosäure, $C^6H^3CH^3(1)SO^3H(3)NO^2(4)$, erhielten E. Hart und Ira Remsen [2]) bei der Behandlung von p-Nitrotoluol mit rauchender Schwefelsäure neben der von Beilstein und Kuhlberg [3]) zuerst dargestellten und von Ascher [4]) als $C^6H^3CH^3(1)SO^3H(2)NO^2(4)$ nachgewiesenen Säure, von der Beilstein angab, dass nur sie bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf p-Nitrotoluol entstehe. Die Säuren selbst sind von E. H. und I. R. noch nicht genauer untersucht, wohl aber die Calciumsalze, von denen die zuerst anschiessenden Nadeln der Formel entsprechen: $[C^7H^6(NO^2)SO^3]^2Ca+4H^2O$, die später auskrystallisirenden Prismen dagegen $[C^7H^6(NO^2)SO^3]^2Ca+6H^2O$. Der Säure des letzteren Salzes schreiben die Vrff. die obige Formel zu, wofür die Beweise noch zu erbringen sind.

Dinitro-o-sulfotoluolsäure entsteht in kleinen Mengen neben Dinitro-p-sulfotoluolsäure, wenn man zu dem erkalteten Gemisch von 200 gr. Toluol und einem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure allmählich 1 Ko NO^3H vom sp. G. 1.49 bis 1.5 setzt. Ferner erhielt Schwanert [5]) sowohl beim Nitriren von p- u. o-Sulfotoluolsäure, als aus Nitro-o-sulfo- und o-Nitro-p-sulfotoluolsäure Dinitrosäuren, aber genauer untersuchte er nur die aus o-Nitro-p-sulfotoluolsäure entstehende Säure,

1) Berl. Ber. **10**, 943.
2) Berl. Ber. **10**, 1046.
3) Ann. Ch. **155**, 11.
4) Berl. Ber. **4**, 649. Ann. Ch. **161**, 1.
5) Ann. Ch. **186**, 342.

die er Dinitro-p-sulfotoluolsäure nennt und die identisch ist mit der beim directen Nitriren von Toluol mit Schwefelsäure und Salpetersäure als Hauptprodukt gewonnenen Säure. Dinitro-p-sulfotoluolsäure, $C^6H^2(NO^2)^2CH^3SO^3H+2H^2O$, durch ihr schwerer lösliches Bariumsalz von der Dinitro-o-sulfotoluolsäure getrennt, krystallisirt in blassgelben, flachen, rhombischen Säulen, die sich nach kurzer Zeit in sandiges, glänzendes Krystallpulver verwandeln. Schmp. 165°. verliert bei 140° ihr Krystallwasser. Dinitro-p-sulfotoluolchlorür, aus Aether in feinen weissen, verfilzten Nadeln, oder langen rhombischen Säulen krystallisirend. Schmp. 125°. Dinitro-p-sulfotoluolamid, aus Wasser in weissen, blättrigen Benzoësäure ähnlichen, glänzenden Krystallen. Schmp. 203°. Diamido-p-sulfotoluolsäure aus der Nitrosäure mit NH^3 und H^2S. Weisse, gestreifte, glänzende, durchscheinende, schiefe rhombische, wasserfreie Säulen, die am Lichte grau werden und selbst bei 280° nicht schmelzen, die in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich sind. Bariumsalz, $4H^2O$, amorphes Pulver. Bleisalz, wasserfrei, bildet blaugraue quadratische Tafeln. Kaliumsalz, syrupös. Chlorwasserstoffsäure Diamido-p-sulfotoluolsäure, weisse, bis silbergraue, glänzende, kurze, schiefe rhombische Säulen, wenig löslich in Wasser und Alkohol; enthalten noch $2H^2O$. Bromwasserstoffsaure Diamido-p-sulfotoluolsäure, ganz ähnlich der vorher beschriebenen Verbindung. Salpetersaure Diamido-p-sulfotoluolsäure $+H^2O$, kleine, schiefe, rhombische, leicht röthlichgelbe Nadeln. Schwefelsaure Diamido-p-sulfotoluolsäure $+H^2O$. Weisse, glänzende rhombische Blätter. Bromdiamido-p-sulfotoluolsäure graugrüne, glänzende Täfelchen oder kurze, dicke, schief rhombische, ungestreifte Säulen mit ungleichen, pyramidalen Endflächen. Schwer löslich in Wasser. Kaliumsalz krystallisirt mit $2^1/_2H^2O$ in dünnen, blassgelben, glänzenden, aufeinandersitzenden, drusenförmig vereinigten länglichen Tafeln von rhombischen Formen. Wird rasch erhitzt dunkelblau. Diazoverbidung rothbraunes amorphes Pulver, das noch genauer untersucht werden soll.

Dinitro-p-sulfotoluolsäure entsteht nach H. Schwanert[1]) bei 2—3tägigem Kochen von o-Nitro-p-sulfotoluolsäure oder p-Sulfotoluolsäure mit concentrirtester NO^3H. Aus p-Nitro-o-sulfotoluolsäure und o-Sulfotoluolsäure entsteht bei gleicher Behandlung eine Dinitro-o-sulfotoluolsäure, die durch die Leichtlöslickeit ihres Bariumsalzes von der Dinitro-p-sulfotoluolsäure leicht getrennt werden kann. Man kann desshalb direct vom Toluol ausgehen, es mit dem gleichen Volum rauchender SO^4H^2 vermischen, allmählich 5 Gewichtstheile

1) Berl. Ber. **10**, 28.

NO^3H (sp. G. 1.49—1.5) zusetzen, dann Kochen und die entstandene Dinitroverbindungen durch die Bariumsalze trennen. Aus dem schwer löslichen Bariumsalz abgeschieden krystallisirt die Dinitro-p-sulfotoluolsäure beim langsamen Verdunsten ihrer Lösung in grossen, flachen, blassgelben, oft gestreiften rhombischen Säulen, bei rascherer Krystallisation in kleineren, flachen Säulen und Blättchen, die sich in kurzer Zeit in ein sandiges Krystallpulver verwandeln. Sie enthalten 2 Mol. H^2O, färben sich im directen Sonnenlichte schwefelgelb, werden an der Luft langsam feucht und lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Sie erweichen bei 110°, verlieren bei 140° das Krystallwasser und schmelzen dann bei 165 [1]. Die Salze der Dinitro-p-sulfotoluolsäure sind meistens in Wasser schwer löslich, färben sich am Lichte bräunlich und verpuffen bei starkem Erhitzen. Dinitro-p-sulfotoluolchlorür weisse, in Aether, auch in Alhohol lösliche, rhombische Nadeln, die bei 130° erweichen, bei 125° schmelzen. Dinitro-p-sulfotoluolamid aus dem Chlorür mit concentrirtester Ammoniaklösung dargestellt; krystallisirt aus Wasser in der Benzoësäure ähnlichen glänzenden Blättchen, aus Weingeist in weissen Nadeln, die bei 203° schmelzen. Diamido-p-sulfotoluolsäure entsteht, ohne dass als Zwischenproduct eine Mononitromonamido-p-sulfotoluolsäure erhalten werden konnte, aus der Dinitro-p-sulfotoluolsäure durch Behandlung mit $(NH^4)^2S$, auch wenn man jede Erwärmung sorgfältig vermeidet. Bildet mit Basen nicht, wohl aber mit Säuren gut krystallisirende Verbindungen, deren Krystallwasser bei 120°—140° entweicht, die sich aus verdünnten Säuren umkrystallisiren lassen, aber beim Umkrystallisiren aus reinem Wasser ihre Säure theilweise verlieren. Chlorhydrat, $2H^2O$, grosse dicke, weisse, glänzende Säulen, in Wasser, wenig in Alkohol löslich; Bromhydrat $2H^2O$ gleicht der vorigen Verbindung vollständig; Nitrat H^2O schwach, röthliche, kleine, verfilzte Nadeln; Sulfat H^2O, durchsichtige, glänzende, weisse, rhombische Blättchen. Leitet man in die Lösung der Diamido-p-sulfosäure in absolutem Alkohol salpetrige Säure, so scheidet sich eine Diazoverbindung als braunrothes, amorphes Pulver ab, das lufttrocken beim Erwärmen oft schon unter 100° verpufft. Durch Zersetzen mit Wasser, sowie beim Erhitzen mit absolutem Alkohl unter Druck bildet sich eine rothbraune Lösung, die eine grün und roth schillernde Masse hinterlässt.

Bromdiamido-p-sulfotoluolsäure entsteht, wenn man die Diamido-p-sulfotoluolsäure mit heissem Wasser übergiesst und Brom zutropft. Das sofort selbst bei Anwendung von 1 Mol. Br. niederfallende Gemenge der Mono- und der Dibromsäure regenerirte mit P und BrH auf 120° erhitzt die Diamido-p-sulfotoluolsäure. Beim

Erkalten krystallisirt die monogebromte Säure aus, während eine reine digebromte Verbindung nicht erhalten werden konnte, denn es trat unter Bromammoniumbildung immer Zersetzung ein. Die monogebromte Säure bildet kleine, glänzende, graugrüne Tafeln, oder kurze, schief rhombische Säulen, die sich schwer in Wasser lösen, mit Basen Salze liefern, sich mit Säuren aber nicht verbinden. Kaliumsalz $2^1/_2H^2O$, dargestellt durch Behandeln der mit heissem Wasser übergossenen Säure mit Kalimcarbonat, vorsichtiges Eindampfen unter Vermeidung der Abscheidung trocknen Salzes am Schalenrand und krystallisiren über SO^4H^2. Es bildet gelbliche, drusenförmig vereinigte, flache Säulen, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser ohne Aenderung der Farbe. Rasch auf 105° erhitzt, oder nach Verlust seines Krystallwassers auf 120°, färbt es sich, im letzteren Falle ohne Gewichtsänderung, blau und löst sich dann mit prachtvoll blauer Farbe in Wasser. Aus der blauen Lösung lässt sich das gelbliche Salz nicht wieder gewinnen, bei ihrem Verdampfen hinterbleibt eine blaue, amorphe Masse. Das auf gleiche Weise dargestellte Bariumsalz konnte nicht von constantem Bariumgehalt erhalten werden, färbt sich jedoch unter denselben Verhältnissen wie das Kaliumsalz blau.

Toluoldisulfosäure stellen R. Gnehm und K. Forrer [1]) direct aus Toluol dar, indem sie einen Gewichtstheil Toluol auf 3—4 Gewichtstheile, feste, krystallisirte SO^4H^2 wirken lassen, die in einem grossen Kolben geschmolzen und nach dem Eintragen des Toluols zwei Stunden auf 150—180° erhitzt wird. Vff. halten ihre Säuren für identisch mit der von Blomstrund [2]) dargestellten; wofür ausser der Bildung von Salicylsäure beim Schmelzen mit KOH, die Eigenschaften der dargestellten Derivate sprechen.

Toluchinon, $C^7H^6O^2$, entsteht nach R. Nietzki [3]) bei der Behandlung einer mit SO^4H^2 versetzten Lösung von p-Diamidotoluol, $C^6H^3CH^2NH^2(1)\ NH^2(4)$, mit Kaliumbichromat, Ferridsalz oder besonders mit Braunstein. Die zuerst eintretende Grünfärbung verschwindet beim Erhitzen und bei der Destillation mit Wasserdämpfen gehen gelbe, stechend riechende Oeltropfen über, die sich in der Vorlage zu einer Krystallmasse von derselben Farbe verdichten. Auch durch Oxydation von o-Amidotolyl-azo-o-tolyl (Amidoazotoluol) konnte Toluchinon erhalten werden, aber die Reaction verläuft nicht glatt. Das reine Toluchinon bildet goldgelbe, bei 67° schmelzende Blättchen, von dem gewöhnlichen Geruch des gewöhnlichen Chinons. Wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser,

1) Berl. Ber. **10,** 542.
2) Berl. Ber. **4,** 717, **5,** 1084.
3) Berl. Ber. **10,** 823.

aus dem es sich krystallinisch abscheidet. Alkohol und Aether lösen es mit der grössten Leichtigkeit. Die goldgelbe, wässerige Lösung wird durch Alkalien intensiv braunroth gefärbt. Bei Behandlung mit reducirenden Agentien geht es in Toluhydrochinon (s. d.) über.

Toluchinon bildet beim Zusammentreffen mit einer concentrirten Lösung von neutralem, schwefligsaurem Kalium unter starker Wärmeentwicklung augenblicklich eine in farblosen Krystallen sich ausscheidende Verbindung (Carstanjen[1]).

Tetrachlortoluchinon, $C^6Cl^3(CH^2Cl)O^2$, (Tetrachlorguajacon) ist nach Braeuninger[2]) ein wahres Chinon, denn es liefert mit SO^2 das Tetrachlortoluhydrochinon, ein grauweisses in Alkohol sehr lösliches Krystallpulver, das durch Sublimation in glänzend weissen, spröden Nadeln erhalten wird. Wird Tetrachlortoluchinon mit verdünnter Kalilauge erwärmt, so resultirt eine braunrothe Lösung, aus der sich beim Erkalten kleine rothe Krystalle abscheiden von Dichlordioxytoluchinonkalium, $C^6Cl(OK)^2(CH^2Cl)O^2$. Verdünnte SO^4H^2 scheidet aus diesem Kaliumsalz das Dichlordioxytoluchinon, $C^6Cl(OH)^2(CH^2Cl)O^2$, als ziegelrothes Krystallpulver ab.

Nitrotoluchinon, $C^6H^2(NO^2)O^2CH^3$, lehrte A. Etard[3]) darstellen durch Einwirkung von Chromoxychlorid auf Nitrotoluol. Zu auf 200° erhitztem überschüssigem Nitrotoluol fügt man allmählig kleine Portionen Chromoxychlorid und lässt vor einem neuen Zusatz immer wieder zur Anfangstemperatur zurückkehren. Man giesst in Wasser, fällt das Chrom, reinigt das Filtrat durch Kochen mit Thierkohle. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt, erhält man breite, blätterige, gelbgraue Krystalle, von grossem Glanze. Schmp. 237°.

Dinitrosoorcin, $C^6H(CH^3)(NO)^2(OH)^2+H^2O$, lässt sich nach John Stenhouse und Charles E. Groves[4]) am besten gewinnen durch Einwirhung einer Auflösung von Nitrosylsulfat $SO^4\langle^{H}_{NO}$ in concentrirter SO^4H^2 (100 Theile) [dargestellt durch Einleiten von N^2O^3 (aus arseniger Säure und NO^3H vom sp. G. 1.5 bis 1,3) in eine gewogene Menge SO^4H^2 bis 100 Theile SO^4H^2 15 Theile N^2O^3 enthalten] auf 20 Theile Orcin in 2000 Theilen Wasser gelöst. Nach 18- bis 24-stündigem Stehen wird das abgeschiedene gelblichbraune Pulver, abfiltrirt, gewaschen, ge-

1) J. p. Ch. **15,** 478.
2) Ann. Ch. **185,** 350.
3) Compt. rend. **84,** 614.
4) Ann. Ch. **188,** 353; Berl. Ber. **10,** 274. Ch. News **35,** 35; Ch. Soc. J. Mai 1877.

trocknet, in der 10fachen Menge Alkohol gelöst und allmählig alkoholisches Ammoniak eingetragen, bis die suspendirte Substanz grün geworden ist. Ammonüberschuss ist eben so sorgfältig zu vermeiden wie ein Ueberschuss von salpetriger Säure vermieden werden musste, letztere kann man bei Anwendung obiger Lösung von Nitrosylsulfat ja damit abwiegen. Das Ammonsalz mit verdünnter SO^4H^2 zersetzt liefert das Dinitrosoorcin als blass gefärbtes, krystallinisches Pulver, nahezu unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Mit Alkohol längere Zeit gekocht, löst es sich unter Zersetzung. Schmilzt nicht, bräunt sich bei 110° und wird schwarz bei 140°. Die alkalischen Salze des Dinitrosoorcins sind grüne, krystallinische Verbindungen; seine Salze der alkalischen Erden und schweren Metalle sind braune, amorphe Pulver.

Dinitroorcin, $C^6HCH^3(NO^2)^2(OH)^2$, stellen J. St. und Ch. E. G. dar durch Eintragen von feingepulvertem Dinitroso orcin in das vierfache Gewicht NO^3H vom sp. G. 1,3 unter Abkühlung, Nach 5 bis 10 Minuten erstarrt die Mischung zu einem Krystallbrei, der zur Vermeidung der Bildung von Trinitroorcin häufig umgerührt werden muss. Nach 20 bis 24 Stunden reinigt man das dunkelorangefarbige Produkt durch Krystallisiren aus Aether und schliesslich aus kochendem Alkohol. Krystallisirt in tiefgelben, rhomboïdalen Blättchen. Fast unlöslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser. Leicht löslich in Aether und Benzol, während es bei 15° etwa 18 Theile Alkohol zu seiner Lösung bedarf. Etwas löslich in CS^2, fast gar nicht in Petroleumäther. Schmp. 164,°5. Sublimirt vorsichtig erhitzt, während es rasch erhitzt verpufft. Mit gelber Farbe in H^2SO^4 löslich. Mit conc. NO^3H erhitzt, liefert es Trinitroorcin. Mit Alkalien und Ammoniak gibt Dinitroorcin orangerothe Salze, die in Wasser sehr leicht löslich sind und schwer krystallisiren. Bildet mit Baryt zwei Salze, das wenig untersuchte wird bei Anwendung von überschüssigem Baryt erhalten als hochrothes, krystallinisches, in Waseer fast unlösliches Pulver. Das andere Salz $[C^7H^4(NO^2)^2OH]^2O^2Ba + H^2O$ löst sich wenig in kochendem Wasser, scheidet sich beim Abkühlen fast völlig in seidenartigen, orangegelben Nadeln aus.

Phenylazomethyldioxyphenyl (Methyldioxyazobenzol), $C^6H^5N^2C^6H^2CH^3(OH)^2$, erhielt P. G. W. Typke[1]) beim Zusammengiessen wässriger Lösungen von salpetersaurem Diazobenzol und Orcin als rothen Niederschlag, der durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt wird. Schmp. 183°. Löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Essigäther und Alka-

---

1) Berl. Ber. **10**, 1579.

lien. Aus letzterer Lösung durch Säuren unverändert fällbar. Aus Essigäther stark glänzende, dunkelrothe Nadeln, die sich zu fächerähnlichen Gruppen vereinigen. Die Lösungen besitzen tiefe Orangefarbe und bedeutende tinctoriale Kraft. Phenylazomethyldibromdioxyphenyl, $C^6H^5N^2C^7H^3Br^2(OH)^2$, Schmp. 183°. Sehr leicht zersetzlich, desshalb mühsam darstellbar. In Alkohol, Aether, und verdünnten Alkalien mit tiefer Orangefarbe löslich.

Homobrenzcatechin, $C^6H^3(CH^3)(OH)^2$, identisch mit dem von Hugo Müller[1]) aus dem Kreosol dargestellten Körper, erhielten Ferd. Tiemann und Nagajosi Nagai[2]) durch trockene Destillation des primären Calciumsalzes der α-Homoprotocatechusäure. Nicht krystallisirbarer Syrup. Wässrige Lösungen von Homobrenzcatechin sowohl, als auch von Brenzkatechin reduciren Fehling'sche und Silberlösung bereits in der Kälte. Durch Fe^2Cl^6 werden beide grün gefärbt; die grüne Farbe der Lösungen erscheint durch einen zarten Niederschlag gelinde getrübt. Dieselbe geht bei allmähligem Zusatz verdünnter Soda- oder Ammoniaklösung durch Blau in Roth-Violett über. Die Farbentöne erscheinen bei dem Homobrenzcatechin in neutraler Lösung heller, in alkoholischer Lösung dunkler als bei dem Brenzkatechin.

Ferd. Tiemann und Benno Mendelsohn[3]) zeigten, dass das im Buchenholztheerkreosot vorkommende Kreosol (um 220° siedend) in Vanillinsäure übergehen kann. Sie stellten durch Erhitzen des Kreosols mit Essigsäure-Anhydrid Acetylkreosol,

$$C^6H^3\begin{cases}-CH^3\\-OCH^3\\-OC^2H^3O\end{cases}$$

, dar, oxydirten diess mit übermangansaurem Kali in schwach essigsaurer Lösung und zersetzen die entstandene Acetovanillinsäure mit Natronlauge.

Acetylkreosol ist ein schweres, hellgelbes Oel, in Wasser nahezu unlöslich, durch verdünnte Kalilauge wird es erst bei längerem Kochen gelöst und in Kreosolkalium und essigsaurem Kalium umgewandelt. Es siedet bei 246 bis 248°.

Buchenholztheerkreosot siehe bei Phenol pag. 302.

Englischen Kreosot s. g. Morson'schen Kreosot, der in England seines angenehmen Geruchs halber dem Buchenholztheerkreosot vorgezogen wird, untersuchte Adolph Graetzel[4]) und bezeichnet in Folge seiner Untersuchung den Morson'schen Kreosot als pharmaceutisch untauglich. Der englische Kreosot verdankt wohl

---

1) Zeitschr. f. Ch. 1864, 703. Ch. News **10**, 269.
2) Berl. Ber. **10**, 210.
3) Berl. Ber. **10**, 57.
4) Arch. Pharm. [3] **10**, 130.

seinen angenehmen Geruch einem Terpentingehalt und sei Fichten-aber kein Buchenholztheerkreosot, in Folge dessen fehle ihm der Hauptbestandtheil des Buchenholztheerkreosotes das Guajacol gänzlich. Auf die Details der Versuche, die zur Prüfung der Handelskreosotsorten vorgenommen wurden, muss verwiesen werden.

Tolulhydrochinon, $C^7H^8O^2$, wird nach R. Nietzki[1]) am Vortheilhaftesten dargestellt durch Behandlung von in Wasser suspendirtem Toluchinon mit SO^2 bis eine farblose Lösung entsteht, die nach dem Einengen mit Aether extrahirt wird. Nach Abdestilliren des Aethers erhält man durch Umkrystallisiren der schwach bräunlich gefärbten Krystallmasse aus heissem Benzol das reine Hydrochinon in Gestalt breiter, farbloser Krystallnadeln Schmp. 124°. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt es theilweise unzersetzt. Es löst sich ausserordentlich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol. Durch oxydirende Agentien wird daraus das Toluchinon leicht zurückgebildet, wobei gleichfalls ein dem Chinhydron analoges Zwischenproduct auftritt.

Mischt man eine wässerige Lösung des Chinons mit der äquivalenten Menge des gleichfalls in Wasser gelösten Hydrochinons, so entsteht eine gelbbraune Flüssigkeit, aus der durch Extraction mit Aether und Verdunsten des letzteren das Chinhydron vom Schmp. 52° als Conglomerat von feinen, fast schwarzen Nadeln, welche im durchfallenden Lichte violett sind im reflectirten einen gelblichen Metallschimmer zeigen, erhalten wird.

Tolylsulfon (Tolyloxysulfid, Sulfotoluid) $(C^6H^4\text{-}CH^3)^2\text{-}SO^2$, entsteht nach A. Michael nnd A. Adair[2]) bei 6--8stündigem Erhitzen eines Gemisches von gleichen Gewichtstheilen p-Toluolsulfosäure und Toluol mit überschüssigem Phosphorsäure-Anhydrid in zugeschmolzenen Rohre auf 150°—170°. Die braune, klebrige Reactionsmasse wird erst mit Wasserdampf, dann mit verdünnter Kalilauge behandelt und mit Alkohol extrahirt.

C^8H^{10} und Derivate.

o-Xylol wurde von Oscar Jacobsen[3]) im Theeröl beobachtet, eine Beobachtung die Wroblevski[4]) bestätigt, und nach folgender Methode gewonnen: o- und m-Xylol sind der in gewöhn-

1) Berl. Ber. **10**, 834.
2) Berl. Ber. **10**, 583.
3) Berl. Ber. **10**, 1010.
4) Berl. Ber. **10**, 1248.

licher SO^4H^2 lösliche Theil des Theerxylols. Die so gewonnenen Sulfosäuren wurden in die Natriumsalze, Chloride und Sulfinsäuren verwandelt, die Natriumsalze der letzteren liessen sich trennen. Aus der concentrirten Lösung der leicht löslichen sulfinsauren Natriumsalze scheidet sich zuerst o-xylolsulfinsaures Natrium in dünnen, rhombischen, meistens lang gestreckten Tafeln ab, in der Mutterlauge sind die Salze von zwei m-Xylolsulfosäuren enthalten. Durch BaO^2 wurde aus der Sulfinsäure, die Sulfosäure (s. d.) gewonnen, aus deren Natriumsalz oder Amid sich durch Erhitzen mit HCl auf 190—195° reines bei 142—143° siedendes o-Xylol abscheiden liess. Die Ueberführung in die Sulfinsäuren kann man auch vermeiden und direct zur Reindarstellung des o-Xylol das o-xylolsulfosaure Natrium gewinnen, das sehr gut krystallisirt.

p-Xylol wird nach Oscar Jacobsen [1]) aus Theeröl auf folgendem Wege gewonnen. Man schüttelt das rohe Theerxylol mit gewöhnlicher SO^4H^2, wodurch selbst in der Wärme nur geringe Spuren von p-Xylol gelöst werden. Das p-Xylol wird erst durch Schütteln mit rauchender SO^4H^2 in p-Xylolsulfosäure (s. d.) verwandelt, während ein bei 150° siedendes, noch ununtersuchtes Paraffin zurückbleibt. Das aus der gereinigten Sulfosäure oder dem Natriumsalz durch trockene Destillation oder durch Erhitzen mit HCl auf 195° abgeschiedene p-Xylol, blieb bei + 13° fest und war selbst bei 14,5° noch nicht ganz vollkommen flüssig.

p-Xylol empfiehlt Paul Jannasch [2]) synthetisch darzustellen aus p-Dibrombenzol, Natrium und Jodmethyl, da die Ausbeute an reiner Verbindung bis 50 pCt. gesteigert werden kann.

α-Xylidin untersucht von A. W. Hofmann [3])).

α-Benzoylxylidin, $C^6H^3{\scriptstyle<}^{(CH^3)^2}_{NH_CO_C^6H^5}$, Schmp. 192° gibt eine Nitroverbindung, welche beim Amidiren mit Zinn und Eisessig das Acetat der Base $C^6H^2(CH^3)^2{\scriptstyle<}^{N}_{NH}{\scriptstyle>}C_C^6H^5$ gibt. Diese Base schmilzt bei 195°. β-Xylidin zeigt ähnliche Verhältnisse. β-Benzoylxylidin, Schmp. 140° gibt eine Base deren Chlorhydrat ist:

$C^6H^2(CH^3)^2{\scriptstyle<}^{N}_{NH}{\scriptstyle>}C_C^6H^5HCl + 3H^2O$ (F. Boyes und H. Hübner [4])).

Xylidin (1, 3, 5?) hat E. Wroblewsky [5]) auf folgendem

1) Berl. Ber. **10,** 1009.
2) Berl. Ber. **10,** 1356.
3) Berl. Monatsber. 1877, 47 s. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 264.
4) Berl. Ber. **10,** 1710.
5) Berl. Ber. **10,** 1248.

Weg erhalten. Isoxylol wurde nitrirt, reducirt, das Xylidin in die Acetylverbindung (Schmp. 127°) verwandelt. Das Acetxylidin nitrirt zu Nitroacetxylidin (Schmp. 180° s. A. W. Hofmann's Abhandlung über α-Xylidin [1])). Nitroacetxylidin durch SO^4H^2 auf dem Wasserbad in Nitroxylidin (Schmp. 76°) verwandelt, das durch die Diazoverbindung in Nitroxylol überführt wurde. Schmp. 67°. Sdp. 255°. Hieraus wurde durch Sn und HCl das neue Xylidin erhalten. Flüssig bei 20°. Sdp. 220—221°. $C^8H^9NH^2HCl$ krystallisirt in langen, farblosen, glänzenden Nadeln. $C^8H^9NH^2NO^3H$ krystallisirt in langen, weissen perlmutterglänzenden Nadeln; 100 Theile Wasser lösen bei 13° 4.66 Theile Salz. Acetxylidid $C^8H^9NHC^2H^3O$ erhalten durch Erwärmen des Xylidins mit Essigsäure, krystallisirt aus Alkohol in grossen, flachen Nadeln. Schmp. 144,5°.

o-Xylolsulfosaures Barium, $(C^8H^9\text{-}SO^3)^2Ba + H^2O$, erhielt O. Jacobsen [2]) aus der o-Xylolsulfinsäure, deren Natriumsalz zur Abscheidung des o-Xylols aus rohem Theerxylol benutzt wurde (s. o-Xylol pag. 340), durch Zusammenreiben unter Wasser mit reinem BaO^2. Es bildet grosse, perlmutterglänzende, die ganze Flüssigkeit durchsetzende, rhombische Krystallblätter.

100 Theile Wasser lösen bei 0° 5.8 Theile Salz.
100 Theile Wasser lösen bei 100° 33.6 Theile Salz.

Natriumsalz; $C^8H^9SO^3Na + 5H^2O$, schöne, flache Prismen, verwittert leicht. o-Xylolsulfochlorid, bildet aus Aether krystallisirt, grosse, prismatische Krystalle Schmp. 51—52°. o-Xylolsulfamid aus Alkohol in grossen prismatischen Krystallen. Schmp. 144°.

Xylolsulfosäuren erhält man nach F. Witting und Jul. Post [3]), wenn man gleiche Vol. von bei 139—141° siedenden Xylol mit reiner SO^4H^2 behandelt. Durch Einwirkung von PCl^5 auf das rohe Kaliumsalz, Eintragen der Reactionsmasse in Wasser und zersetzen des ausgeschiedenen Chlorides mit Ammoniak wurde ein Gemenge von wenigstens 2 Amiden erhalten. Durch fractionirte Krystallisation getrennt, zeigten sich nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser, Alkohol und Aether constante Schmelzpunkte bei 123° und 132°. Durch Erhitzen mit HCl über 100° tritt Spaltung der Amide in Xylol und Ammoniumsulfat ein. Hierzu bemerkt O. Jacobsen [4]), dass er schon früher [5]) zwei Xylolsulfamide beschrieben habe vom Schmp. 130° und 100—102°. Mit dem ersten derselben

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 264.
2) Berl. Ber. **10,** 1011.
3) Berl. Ber. **10,** 745.
4) Berl. Ber. **10,** 1015.
5) Ann. Ch. **184,** 188.

sei das bei 132° schmelzende Sulfat von W. und P. identisch. Ganz reines m-Xylolsulfamid bildet, aus heissem Alkohol krystallisirt, grosse, perlmutterglänzende Blätter; aus heissem Wasser lange, spiessige Nadeln. Schmp. 137°. Das andere m-Xylolsulfamid, krystallisirt aus heissem Wasser in biegsamen, flachen Nadeln, aus Alkohol in rosettenförmig vereinigten Nadeln oder in derberen Krystallen. Schmp. 95—96°. Ira Remsen[1]) gibt an neben dem bei 132° schmelzenden Sulfamid noch ein bei 110° schmelzendes erhalten zu haben, beide seien Derivate vom Isoxylol. Bei der Destillation für sich oder mit Kalk ergebe das bei 132° schmelzende Sulfat einen in Wasser unlöslichen, aus Alkohol krystallisirenden, noch nicht näher untersuchten Körper.

Chlorisoxylolsulfosaures Kalium, $C^6(CH^3)^2H^2ClSO^3K + H^2O$ erhielt Ch. Gundelach[2]) aus Roh-Monochlorxylol (bei 180°—189° übergegangen), beim Erhitzen auf dem Wasserbad mit dem doppelten Gewicht einer Mischung aus gleichen Thln. rauchender und 66 grädiger Schwefelsäure. Man überführt, sobald alles Monochlorxylol gelöst ist, in die Bariumsalze diese in die Kaliumsalze, die man durch Krystallisation vereinigt. Beim Abkühlen erhält man vorzugsweise das Salz von obiger Formel in sehr leicht in Wasser löslichen perlmutterartig glänzenden Nadeln. In den Mutterlaugen dieses Salzes, das schon Vogt[3]) unter den Händen hatte, bleibt ein Gemenge der Kaliumsalze mehrer Chlorxylolsulfosäuren zurück.

p-Xylolsulfosäure, $C^8H^9{-}SO^3H + 2H^2O$, entstanden beim Schütteln von p-Xylol mit schwach rauchender Schwefelsäure krystallisirt in grossen Blättern oder langen, flachen Prismen. p-xylolsulfosaures Barium, kleine, glänzende Krystallschuppen oder — bei geringerer Concentration der Lösung — einzelne, warzenförmige Gruppen durchsichtiger, derberer Krystalle. 100 Theile Wasser lösen bei 0° 2.27 Theile, bei 100° 5.53 Theile. p-xylolsulfosaures Natrium, $C^8H^9SO^3Na + H^2O$, wohlausgebildete, flache, in der Längsrichtung gestreifte Prismen. [O. Jacobsen[4])].

Xylenol des o-Xylols Schmp. 61°, Sdp. 223—225°. **Xylenol des p-Xylols** Schmp. 74.°5, Sdp. 210—211°. [Jacobsen[5])].

Das im Buchenholztheerkreosot vorkommende bei ca. 220° siedende **Phlorol** ist nach Ferd. Tiemann und Benno Mendelsohn[6]) **Oxydimethylbenzol.** Von dem grössten Theil, der neben ihm im Buchenholztheerkreosot vorkommenden und gleichfalls um 270° siedenden Benzol lässt sich das Phlorol leicht befreien, in-

---

1) Berl. Ber. **10,** 1199.
2) Bull. soc. chim. **28,** 342.
3) Bull. soc. chim. **12,** 221.
4) Berl. Ber. **10,** 1009.
5) Berl. Ber. **10,** 1015.
6) Berl. Ber. **10,** 60.

dem man die betreffende Fraction des Buchenholztheerkreosots mit Aether und einer concentrirten alkoholischen Kalilauge mischt. Kreosolkalium scheidet sich als weisse Krystallmasse fast vollständig ab. Phlorolkalium bleibt dagegen sämmtlich gelöst. Zur Feststellung seiner Constitution wurde das Phlorol zunächst nach bekannten Methoden in Methylphlorol, eine bei ca. 200° siedende Flüssigkeit verwandelt und diese alsdann mit verdünnter Lösung von übermangansaurem Kalium (1:40) oxydirt. Längeres Kochen des Oels mit der wässrigen Permanganatlösung bewirkte vollständige Oxydation. Die von von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft und dann mit Aether geschüttelt, der ein Gemisch mehrerer krystallisirenden Säuren aufnahm [1]). Durch Krystallisation konnte daraus kein reines Product gewonnen werden; es wurde daher durch Schmelzen mit KOH entmethylirt und liess dann die Reingewinnung der von Ost [2]) beschriebenen Oxyphtalsäure der Phenoldicarbonsäure zu. Aus diesen Umwandlungen schliessen die Autoren also, dass Phlorol, Oxyxylol, $C^6H^3\begin{cases}OH\\CH^3\\CH^3\end{cases}$ sei.

p-Xylolchinon bildet beim Zusammentreffen mit einer concentrirten Lösung von neutralem, schwefligsaurem Kalium unter starker Wärmeentwickelung augenblicklich eine in farblosen Krystallen sich ausscheidende Verbindung. [Carstanjen [3])].

Dioxyisoxylol erhielt Ch. Gundelach [4]) beim Erhitzen von monochlorisoxylolsulfosaurem Kalium (s. d.) gemischt mit dem doppelten Gewicht KOH auf 230°, dann auf 250° bis die Wasserstoffentwicklung vorüber ist. Behandlung der Schmelze mit warmem Wasser, Umkrystallisiren mit HCl, Schütteln mit Benzol um Kresotinsäure zu entfernen und Extraction der wässrigen Lösung mit Aether, liefert nach Verdunsten des Aethers das Rohdioxyisoxyl. Durch mehrmaliges Aufnehmen mit Wasser, Extrahiren mit Aether, Destilliren des Aetherrückstandes im luftverdünnten Raum bei 200° und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gelingt es, das Dioxyisoxylol in weissen Prismen zu erhalten. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmp. gegen 120°. Fügt man zu der Lösung der Substanz einen Tropfen unterchlorigsaures Calcium, so erhält man eine schön rothe Färbung, die in gelb übergeht. Fe^2Cl^6, bringt eine röthliche Färbung hervor. Ammoniak ergibt gleichfalls eine rothe Färbung, die allmählig dunkler wird.

1) Das Phlorol war immer noch etwas Kreosolhaltig.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 292.
3) J. pr. Ch. **15,** 478.
4) Bull. soc. chim. **28,** 345.

Salzsaures **o-Amidoäthylbenzol** mit Fe^2Cl^6 behandelt ergibt ein violettes Pulver, welches sich in Anilin beim Erhitzen mit blauer Farbe löst. [A. Ladenburg[1])].

C^9H^{12} und Derivate.

Propylbenzol, von E. Paternò und P. Spica[2]) aus Zinkäthyl und Benzylchlorid erhalten, siedet (nicht völlig rein) bei 156°,5—158°,5 und hat bei 0° das sp. G. 0,881. (Cuminol-Cymol nach Paternò und Pisati[3]) 0,879; Propylbenzol siedet nach Fittig, Schäfer und König[4]) bei 157°.) Die Sulfosäure lieferte 2 Baryt- und 2 Bleisalze:

α Baryumsalz: mikroskopische Prismen, mit $2H^2O$.
β » : leichter löslich.
α Bleisalz: fettig anzufühlende Blättchen, mit H^2O.
β » : leichter löslich, Blättchen, mit $2^1/_2$ H^2O.

Die beiden Kaliumsalze sind krystallinisch und wasserhaltig. Das durch Kalischmelze aus der α-Säure erhaltene Propylphenol siedet gegen 230° und gibt ein bei 210—215° siedendes Methylderivat.

H. Hübner und E. v. Schack[5]) erwähnten und beschrieben folgende Verbindungen: Mononitrobenzmesidin Schmp. 168,5°. Nitromesidin, Schmp. 75°. m-Nitrobenzmesidin, Schmp. 205°. m-Nitrobenzdinitromesidin, Schmp. 307°. m-Nitrobenzmononitromesidin, Schmp. 207°. m-Nitrobenz-p-toluid Schmp. 162°. m-Nitrobenz-p-nitrotoluid, Schmp. 188°,5. Anydrobase $C^6H^3(CH^3)\langle{}^{N}_{NH}\rangle C\text{-}C^6H^4\text{-}NH^2$. (Schmp. 228°).

Pseudocumol. Die Identität des Phoron-Cumols, mit dem Pseudocumol wurde von O. Jacobsen[6]) nachgewiesen. Zur Darstellung desselben aus krystallisirtem Aceton-Phoron empfiehlt O. J. 75 gr. P^2O^5 mit der doppelten Menge ausgeglühtem Quarzsand (um das Zusammenbacken von P^2O^5 zu verhindern) und dann erst mit 100 gr. Phoron zu mischen und zu destilliren. Als Nebenproduct konnte noch eine kleine Menge m-Xylol constatirt

1) Berl. Ber. **10**, 131.
2) Gaz. ch. it. **7**, 21.
3) Gaz. ch. it. **3**, 574.
4) Ann. Ch. **149**, 324. Erhielten nur eine Sulfosäure.
5) Berl. Ber. **10**, 1712.
6) Berl. Ber. **10**, 855.

werden, aber kein Mesitylen. Eine Wiederholung des von Claïsen[1]) angestellten Versuches: Mesitylenbildung durch Behandlung von Phoron mit SO^4H^2, ergab O. J. dasselbe Resultat; die Bildung eines isomeren Trimethylbenzols konnte nicht beobachtet werden. O. J. glaubt nicht, dass man für die Bildung des Pseudocumols aus Phoron durchaus andere Condensationsvorgänge annehmen darf, als für die des Mesitylens aus Phoron oder Aceton. Vielmehr müsse für die letztere die Baeyer'sche Hypothese aufgegeben werden, welche die Bildung von Pseudocumol durchaus nicht zu erklären vermag. Es liege nahe an eine vorgängige Bildung von Allylen anzunehmen, die Fittig früher bereits vermuthete und neuerdings wahrscheinlich machte. Dann würde es wohl von der Temperatur abhängen, bei der das Allylen sich aus dem Aceton oder dem Phoron abspaltet, ob es zu dem 1, 3, 5 oder 1, 2, 4 Trimethylbenzol condensirt wird. Das durch partielle Zersetzung des Allylens in stärkerer Hitze entstehende Acetylen könnte ferner, indem es sich an der Condensation betheiligte, die Ursache sein von dem Auftreten des m-Xylols, als Nebenproduct des Pseudocumols [zu dessen Nachweis sich besonders die Ueberführung in Xylidinsaures Zink (s. d.) eignet].

$C^{10}H^{14}$ und Derivate. — $C^{12}H^{18}$.

Durol stellt Paul Jannasch[2]) synthetisch dar. p-Xylol wurde bibromirt unter entsprechendem Jodzusatz und das aus Alkohol krystallisirte Bibromxylol (Schmp. 76°,5) mit Natrium und Jodmethyl im Parraffinbad auf 160—170° erhitzt. 50 gr. Bibromverbindung liefern 3 gr. Durol vom Schmp. 80°.

Die **Quecksilberverbindung des Cymols,** $Hg(C^{10}H^{13})^2$, entsteht nach E. Paternò u. C. Colombo[3]), leicht bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Bromcymol in Xylol (nach Zusatz von etwas Essigäther.) Krystallisirt aus Alkohol in verfilzten Nadeln, die sich in Benzol und Xylol lösen. Schmilzt bei 143° und sublimirt unzersetzt. Bei Einwirkung von SO^4H^2 auf Bromcymol (bei 100°) entstehen 2 Sulfosäuren. Die eine krystallisirt in Nädelchen, die bei 130° nicht schmelzen und bei höherer Temperatur sich zersetzen; schwer löslich in heissem Wasser. Die andere Säure ist äusserst löslich in Wasser, bildet grosse Prismen, die unter 100° schmelzen.

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 202.
2) Berl. Ber. **10**, 1355.
3) Gaz. ch. it. **7**, 421.

Chorcymol $C^6H^3Cl\langle^{CH^3}_{C^3H^7}$, bildet sich bei Einwirkung von Chlor auf mit etwas Jod versetztes (Campher-)Cymol und lässt sich durch Destillation mit Wasser dämpfen und öfteres Fractioniren leicht rein erhalten. Wasserhelle, fast geruchlose Flüssigkeit. Sdp. 208—211°. (Quecksilbersäule halb in Dampf.) Sp. G. 1,014 bei 14°. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter NO^3H eine bei 194—195° schmelzende Chlortoluylsäure (s. d.). [E. v. Gerichten [1])].

Chlorcymol aus Thymol mit PCl^5 von E. v. Gerichten dargestellt, liefert bei Oxydation eine Chlortoluylsäure [2]) vom Schmp. 120—121°.

Nitrocymol ergab E. v. G. beim Sulfuriren in auf 50° erhitzter SO^4H^2 p-Toluylsäure.

Dichlorcymol, nach derselben Methode wie das Monochlorcymol aus Cymol dargestellt. Sdp. 240—244°.

Dinitrochlorcymol erhielten A. Ladenburg und Th. Engelbrecht [3]) durch Mengen von 20—25 gr. Dinitrothymol mit der doppelten Menge PCl^5 und gelindes vorsichtiges Erwärmen auf 115°—120°, bei welcher Temperatur die Reaction beginnt, die leicht explosionsartig werden kann. Nach dem Abdestilliren des $POCl^3$ wurde der Rückstand in kaltes Wasser gegossen, mit Sodalösung gewaschen, abgepresst und aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle zwei Mal umkrystallisirt. Er bildet alsdann hellgelbe Prismen vom Schmp. 100°—101°. Mit Sn und HCl reducirt liefert das Dinitrochlorcymol nach Entfernung des Sn und Eindampfen ein krystallinisches salzsaures Salz der Amidoverbindung, das bei der Oxydation mit $Cr^2O^7K^2$ und SO^4H^2 Oxythymochinon und Chloroxythymochinon liefert.

Mononitrothymol entsteht nach Liebermann [4]) aus Thymolsulfosäure beim Erwärmen ihrer mit NO^3H versetzten wässrigen Lösung auf nicht über 50° bis zur Bildung des aus gelblich weissen Nadeln bestehenden Körpers. Dieses Mononitrothymol ist identisch mit dem von R. Schiff [5]) bei der Oxydation von Nitrosothymol erhaltenen, dessen Schmp. zu 137° angegeben wird, während sich bei Liebermann der Schmp. 140° findet.

Dinitrothymol aus Nitrosothymol ist nach den Versuchen von Liebermann [6]) identisch mit dem aus Thymolsulfosäure. Dinitrothymoläthyläther entsteht aus Dinitrothymolkalium, Alkohol und Brom- [7]) oder Jodäthyl beim mehrstündigen Erhitzen auf 140°—

1) Berl. Ber. **10,** 1249.
2) Berl. Ber. **11,** 364.
3) Berl. Ber. **10,** 1220.
4) Berl. Ber. **10,** 612.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 290.
6) Berl. Ber. **10,** 611.
7) Carstanjen J. pr. Ch. N. F. **15,** 405.

150°. Es bildet aus Alkohol mehrfach krystallisirt fast farblose, anscheinend monokline Tafeln, die bei 52°—53° schmelzen.

Cymophenol mit dem doppelten Volumen englischer SO^4H^2 vermischt verbindet sich mit derselben zu einer dicken, nicht erstarrenden Flüssigkeit, die sich sehr leicht und klar in Wasser auflöst. Oxydirt man diese Lösung mit Braunstein, so entsteht nach Carstanjen[1]) reichlich Thymochinon. Die oben erwähnte Sulfosäure ergibt beim Nitriren ihrer wässrigen Lösung mit einer NO^3H vom sp. Gew. 1.3 ein Dinitrocymophenol, das höher zu schmelzen scheint als Dinitrothymochinon. Mit Sn und HCl liefert es eine in grossen, glänzenden, concentrisch gruppirten Prismen krystallisirende Zinnchlorürdoppelverbindung des salzsauren Diamidothymols. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft sehr rasch purpurviolett. Mit Eisenchlorid geht es in das Oxythymochinon über.

Polythymochinon bildet sich nach C. Liebermann[2]), wenn man Thymochinon in dünnen Schichten, wie man sie erhält, wenn man ätherische Lösungen dieser Substanz auf den Wandungen grosser Bechergläser verdunsten läst, dem Lichte aussetzt. Das polymerisirte Thymochinon bildet eine weisslich porcellanartige, in Aether unlösliche Masse, die aus Alkohol in langen, hellgelben, bei 200°—201° schmelzenden, geruchlosen, seideglänzenden Nadeln erhalten wird. Sieht dem Anthrachinon ähnlich. Ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, sublimirt aber unzersetzt. Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure und rothen Phosphor wird es quantitativ in Thymohydrochinon überführt. Dieselbe Umwandlung erleiden siedende alkoholische Polythymochinonlösungen bei Zusatz von HCl und Zinkstaub. Das Polythymochinon ist nicht nur sehr betsändig gegen kalte conc. SO^4H^2, wässrige und essigsaure Bromlösungen selbst beim Erhitzen, sondern auch Wasser, Schwefligsäurelösung, Essigsäure-Anhydrid, verändern es 180° nicht, ebensowenig wirkt rauchende NO^3H darauf ein. Letztere Eigenschaft scheint übrigens eine allen Chinonen gemeinsame zu sein und mit ihrer Constitution zusammen zu hängen. Das Polythymochinon ist das erste Beispiel einer Chinonpolymerisation. Das Polythymochinon hat wahrscheinlich Lallemand[3]) bereits in unreinem Zustand unter den Händen gehabt, zum wenigsten passen seine Angaben über das durch freiwillige Umwandlung des Thymochinons entstehende Oxythymoïl im Ganzen auf L's Verbindung, wenn auch die Analysen unrichtig sind.

Die von R. Schiff[4]) und H. Armstrong[5]) bewirkte Ueber-

1) J. pr. Ch. **15**, 410.
2) Berl. Ber. **10**, 2177. s. a. Berl. Ber. **10**, 613.
3) Ann. chim. phys. [3] **49**, 63.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 267.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 267.

führung von Nitrosothymol durch Amidothymol in Thymochinon, sowie den von R. Schiff[1]) beobachteten Uebergang von Nitrosothymol in Dinitrothymol und Oxythymochinon haben Liebermann und Benzinger[2]) wiederholt und durchgängig bestätigt. Identisch mit dem Thymochinon erwiess sich das Cymophenolchinon, wie Carstanjen[3]) zeigte, der auch die Verbindbarkeit von Thymochinon mit neutralem schwefligsaurem Kalium auffand[4]). Setzt man zu einer auf 60° erwärmten concentrirten Lösung von SO^3K^2 krystallisirtes Thymochinon unter fortwährendem Schütteln, so erfolgt unter bedeutender Wärmeentwicklung die Vereinigung. Die prachtvollen, beim Abkühlen entstehenden Krystalle, färben sich im feuchten Zustande roth. Carstanjen legt dieser Verbindung folgende Formel bei: $C^6CH^3C^3H^7SO^2OK(OH)^2$) d. h. er betrachtet sie als Thymohydrochinonsulfosäure. Die wässrige Lösung gibt mit Fe^2Cl^6 eine rasch verschwindende, smaragdgrüne Färbung; mit Bleiacetat einen weissen, flockigen, in Essigsäure unlöslichen, in NO^3H löslichen Niederschlag; mit $AgNO^3$ einen voluminösen weissen Niederschlag, der unter Ag-abscheidung sehr schnell durch Blau in Schwarz übergeht, wobei sich ein gelblich weisser, in haarfeinen Nadeln krystallisirender Körper bildet. Beim Kochen mit HCl oder SO^4H^2 scheidet sich Thymohydrochinon ab. Durch Alkalien wird die SO^3K-Gruppe durch OH ersetzt, es bildet sich Oxythymochinon.

Monochlorthymohydrochinon erhielt Carstanjen[5]) beim Behandeln von Thymochinon mit concentrirter HCl in schönen wasserhellen Prismen.

Oxythymochinon, schmilzt nach Ladenburg[6]) bei 173°—174°, während Liebermann[7]) bei einigen Präparaten bei 183° meist aber bei 169°—171° eintretendes Schmelzen beobachten konnte. Carstanjen[8]) hatte den Schmp. 187° früher angegeben, neuerdings[9]) beobachtete er sowohl diesen als auch den niederen (169°). Ladenburg und Engelbrecht[10]) führen diese Schmelzpunktsdifferenzen auf eine Verunreinigung von Oxy- und Bioxythymochinon zurück und gaben den Schmp. 172° an. Die letzteren erhalten das Oxythymochinon neben Dioxythymochinon bei Oxydation von Dinitrothymoläthyläther mit Eisenchlorid, sowie bei der Oxydation des salzsauren Reductionsproductes des Dinitrochlor-

1) Jahresb. f. r. r. Ch. 1875, 291.
2) Berl. Ber. **10,** 77.
3) J. pr. Ch. **15,** 410.
4) J. pr. Ch. **15,** 478.
5) J. pr. Ch. **15,** 478.
6) Berl. Ber. **10,** 50.
7) Berl. Ber. **10,** 613.
8) J. pr. Ch. **3,** 62.
9) Berl. Ber. **10,** 613. vergl. J. pr. Ch. **15,** 400.
10) Berl. Ber. **10,** 1220.

cymols mit $K^2Cr^2O^7$ und SO^4H^2 neben Chloroxythymochinon, das durch Umkryslallisiren und Sublimiren gereinigt, bei 120°—122° schmolz und citronengelbe, in Alkohol und Toluol ungemein lösliche Prismen bildet. In Kali und kohlensaurem Kalium ist die Verbindung mit schön violetter Farbe löslich und wird durch HCl unverändert ausgefällt. Diese ungemein empfindliche Färbung, die auf Säurezusatz sofort verschwindet, empfiehlt Carstanjen [1]) als Indicator bei der Acidimetrie. Ueber die von Liebermann, Ladenburg und Carstanjen aus den Versuchsresultaten gezogenen theoretischen Folgerungen wird in dem Abschnitt über Stellungsfragen berichtet werden.

Dioxythymochinon (Thymozarin [2]) wird nach dem Kochen einer kalischen Lösung von Chloroxythymochion, wobei die violette Farbe der Flüssigkeit in eine braunrothe übergeht, durch durch HCl gefällt. Es sublimirt unzersetzt, schmilzt bei 220° und krystallisirt in Prismen. Das Dioxythymochinon entsteht auch beim Kochen einer concentrirten Lösung von Xythymochinon mit Kali.

L. Balbiano [3]) fand für das **normale Butylbenzol** (aus C^6H^5Br u. C^4H^9Br) den Sdp. 179°5—180°5 bei 748 mm., sp. G. 0,875 bei 0°; 0,864 bei 15° u. 0,794 bei 99°3. Ist optisch inactiv und noch bei 16° flüssig. Die Zahlen stimmen mit denen Radziszewski's [4]) überein. — Bildet 2 Sulfosäuren, beide farblose, undeutlich krystallisirte, zerfliessliche Substanzen. Die eine, in grösserer Menge erhaltene lieferte ein weniger lösliches wasserfreies Bariumsalz, $Ba(C^{10}H^{13}SO^3)^2$, die andere unlöslicheres Salz mit $2H^2O$. Zum wasserfreien Salz gehören: ein Bleisalz mit $1H^2O$, ein Zinksalz mit $7H^2O$, und ein Mangansalz mit $6H^2O$. Diese Salze, wie das Caliumsalz sind wohlkrystallisirt und sehr löslich in Wasser. Zum wasserhaltigen Bariumsalz gehört ein Bleisalz mit $2H^2O$; beide sind krystallinisch und in Wasser löslich.

Ueber das Propyl-Isopropyl-benzol berichten E. Paternò und P. Spica [5]) Näheres. Sdp. 211—213° (circa 754 mm.), sp. G. 0,8713 bei 0°. Bei Oxydation mit Salpetersäure (4 Vol. NO^3H, 6—7 Vol. Wasser; concentrirtere Säure erzeugt Nitrosäure) entstehen Propylbenzoesäure $C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\COOH\end{cases}$ und Homoterephtalsäure $C^6H^4\begin{cases}CH^2COOH\\COOH.\end{cases}$.

---

1) J. pr. Ch. **15**, 415.

2) vergl. Carstanjen: J. pr. Ch. **3**, 62.

3) Gaz. ch. it. **7**, 343. Berl. Ber. **10**, 296; 890.

4) Jahresb. f. r. Ch. 1876. 295.

5) Gaz. ch. it. **7**, 361. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 361.

Aromatische Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n}.

Hexahydrobenzol, C^6H^{12}, wurde von Wreden [1]) nur schwierig und in geringer Menge bei Hydrogenisation von Benzol und Phenol mit HJ erhalten als bei 69° siedende Flüssigkeit, die bei 0° das sp. G. 0.76 besass. NO^3H rauchend ergibt $C^6H^5NO^2$.

Hexahydrotoluol, C^7H^{14}, farblose, leicht bewegliche, flüchtige Flüssigkeit, deren Geruch an Hexahydroisoxylol erinnert. Nicht angreifbar von Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, wird aber durch dieses Reagenz beim Erhitzen vollständig zu CO^2 und H^2O oxydirt. Sdp. 97°; sp. Gew. 0.772 bei 0°, 0.758 bei 20° (bezogen auf Wasser bei 0°).

Hexahydroisoxylol, C^8H^{16}, wurde sowohl aus Xylol (mit HJ und P) als aus Camphersäure (HJ) erhalten. Sdp. 118° sp. G. 0.781 bei 0° und 0.758 bei 20° (bezogen auf Wasser bei 0°.) Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von petroleumartigem Geruch. Weder durch Brom und Jod noch durch Destillation über PbO liessen sich gut charakterisirte Substanzen erhalten. Schwächere Oxydationsmittel sind ohne Einwirkung, stärkere oxydiren es zu CO^2 und H^2O.

Hexahydrocymol, $C^{10}H^{20}$, nach Berthelot [2]) aus Naphtalin mit JH dargestellt, bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von Petroleumartigem Geruch, auf die SO^4H^2, rauchende NO^3H, sowie deren Gemenge bei gew. Temp. ohne Einwirkung sind. Brom wird nicht aufgenommen, allmählich aber tritt Bromwasserstoffentwicklung ein.

Alkohole, Aldehyde, Ketone.

Alkohole.

p-Brombenzylalkohol, $C^6H^4Br_CH^2OH$, aus p-Brombenzylbromid durch mehrtägiges Kochen mit Wasser am Rückfluss, oder durch Erhitzen des p-Brombenzylacetates mit wässrigem Ammoniak erhalten von C. Loring Jackson und Woodbury Lowry [3]). Lange, farblose, elastische, flache Nadeln mit schönem, perlenartigem Glanz und unangenehmem Geruch. Greift die Augen nicht an.

---

1) Ann. Ch. **187,** 153.
2) Bull. soc. chim. **9,** 290.
3) Berl. Ber. **10,** 1209.

Schmp. 69°. Mit Wasserdampf destillirbar. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

p-Brombenzylacetat fällt durch Wasser aus der Lösung, die nach dem Kochen von p-Brombenzylbromid mit Natriumacetat und Alkohol resultirte, als mehr oder minder gefärbtes Oel von angenehmem Geruch. Siedet bei 253° unter allmähliger Zersetzung. Eines der Zersetzungsproducte scheint p-Brombenzoësäure zu sein.

Azobenzylalkohol versuchte E. Hepp[1]) durch Reduction von Nitrobenzaldehyd mit Natriumamalgam darzustellen. Es wurde auch ein Oel erhalten, das die Zusammensetzung und die Eigenschaften eines Azobenzylalkohols zeigte, aber es konnten keine krystallisirenden Derivate erhalten werden.

Styrolenalkohol, C^6H^5-CHOH-CH^2OH, haben C. Wachendorff und Th. Zincke[2]) aus Styrol dargestellt, indem sie die durch Zersetzung des Styrolbromids mit Hülfe von Silbernitrat oder Kaliumacetat, in Eisessiglösung, sowie mit Kaliumacetat oder mit Silberbenzoat in alkoholischer Lösung entstandenen Aether verseiften. Der Styrolenalkohol oder das Phenylglycol löst sich in Wasser sehr leicht und kann aus diesem Lösungsmittel nicht gut umkrystallisirt werden, auch in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig ist er sehr leicht löslich, in Ligroïn dagegen schwer. Aus einem Gemisch von Ligroïn und Benzol krystallisirt er in feinen, seideglänzenden, geruchlosen Nadeln; Schmp. 67 bis 68°; in höherer Temperatur sublimirbar. Diacetat, öliges, schwach aromatisch riechendes Liquidum. Dibenzoat, Nädelchen, Schmp. 96 bis 97°; ohne Zersetzung sublimirbar. Beide Aether entstehen sowohl aus Styroldibromid als auch aus dem Alkohol. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gibt der Styrolenalkohol die Pinakolinreaction und liefert ein Liquidum von durchdringendem, eigenthümlichem Geruch, das wahrscheinlich das Aldehyd der Phenylessigsäure enthält. Bei der Oxydation geht nach P. Hunäus und Th. Zincke[3]) der Styrolenalkohol in Benzoylcarbinol und weiter in Benzoylameisensäure über, wenn man Salpetersäure anwendet, während Benzaldehyd und Ameisensäure, resp. Kohlensäure entstehen, wenn man CrO^3 oder $KMnO^4$ als Oxydationsmrttel anwendet.

Benzoylcarbinol, C^6H^5-CO-CH^2OH, haben P. Hunaeus und Th. Zincke[4]) durch Oxydation des Styrolenalkohols mittelst Salpetersäure (vom spec. Gew. 1,35 bis 1,38 ohne äussere Er-

1) Berl. Ber. **10**, 1652.
2) Berl. Ber. **10**, 1004.
3) Berl. Ber. **10**, 1486.
4) Berl. Ber. **10**, 1486.

wärmung) erhalten. H. Hunnius[1]) erhielt es aus Bromacetylbenzol (siehe dieses). Es ist in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht löslich; weniger leicht löst es sich in verdünntem Alkohol, in Ligroin oder in heissem Wasser. Aus der alkoholischen oder ätherischen Lösung krystallisirt es in grossen, dicken, sechsseitigen Tafeln, aus heissem Wasser oder heissem verdünntem Alkohol in grossen glänzenden Blättchen, welche Krystallwasser enthalten; aus heissem Ligroin in Prismen. Es schmilzt bei 85,5 bis 86°, das wasserhaltige bei 73 bis 74°. H. Hunnius fand die Schmp. 84° und 75°. Es ist nicht unzersetzt flüchtig; beim Erhitzen tritt ein stechender Geruch auf, während gleichzeitig Bittermandelöl gebildet wird. Mit Alkalihydrosulfit bildet es eine krystallisirende Verbindung. Ausgezeichnet ist das Benzoylcarbinol durch seine stark reducirende Wirkung; aus einer ammoniakalischen Silberlösung schlägt es das Silber sofort in Form eines glänzenden Spiegels nieder; in ammoniakalischer Kupferlösung bewirkt es beim Erwärmen Ausscheidung von Cu^2O, mit Natronlauge und Kupfersulfat zusammengebracht, veranlasst es schon in der Kälte fast momentan Ausscheidung von Cu^2O. Bei diesen Reductionen tritt Geruch nach Bittermandelöl auf. Der Alkohol scheint demnach in Bittermandelöl und Formaldehyd zu zerfallen.

Benzoylcarbinolacetat, $C^6H^5{-}CO{-}CH^2O(C^2H^3)O$, aus Alkohol und Acetanhydrid, krystallisirt aus Ligroin in farblosen glänzenden, rhombischen Tafeln; Schmp. 49 bis 49,5°. H. Hunnius findet den Schmelzpunkt dieses Aethers, den er aus Bromacetylbenzol dargestellt hat bei 40° und Graebe gab seiner Zeit den Schmelzpunkt dieses Acetats, aus Chloracetylbenzol dargestellt, zu 44° an. Das Benzoylcarbinolbenzoat, $C^6H^5{-}CO{-}CH^2{-}O(C^7H^5O)$, nach P. H. und Th. aus Benzolcarbinol und Benzoësäure-Anhydrid oder aus Chloracetylbenzol dargestellt, bildet aus heissem verdünntem Alkohol krystallisirt kleine Tafeln, welche häufig zu längeren, flachen Nadeln aneinandergereiht sind, Schmp. 117 bis 117,5°, H. Hunnius erhielt ihn aus Bromacetylbenzol und findet gleichfalls den Schmp. 117°.

m-Oxybenzylalkohol, $C^6H^4\langle{}^{OH}_{CH^2OH}$, entsteht bei Einwirkung von Natriumamalgam auf m-Oxybenzoësäure in stets alkalischer Lösung. Er krystallisirt in derben Spiessen, Schmp. 67°, Sdp. gegen 300° bei theilweiser Zersetzung. In kaltem Wasser löst er sich langsam, rasch und leicht in heissem Wasser, ohne sich beim Erkalten desselben wieder auszuscheiden; in Alkohol und Aether leicht, in

1) Berl. Ber. 10, 2006.

Chloroform schwer löslich. Wässrige Lösung färbt Laccmus roth und gibt mit wenig Eisenchlorid eine veilchenblaue Färbung, die bei mehr Eisenchlorid in graubraun übergeht. Eine Oxydation zu Oxybenzoësäure gelang nicht durch CrO^3 oder $KMnO^4$, sondern nur durch Schmelzen mit KOH. Der Acetäther, $C^6H^4\left\langle{OH \atop CH^2OC^2H^3O}\right.$, aus Alkohol und Eisessig krystallisirt in radialstrahligen Mengen; Schmp. 55°; Sdp. 296 bis 302° wobei theilweise Zersetzung. Acetäther, $C^6H^4\left\langle{OC^2H^3O \atop CH^2OC^2H^3O}\right.$, aus Alkohol und überschüssigem Acetanhydrid; Oel bei —18° nicht fest, Sdp. ca. 290°. Der Versuch durch vorsichtige Verseifung nur das eine Acetyl zu eliminiren und so zu einem Acetyloxybenzylalkohol zu gelangen gab nicht das erwartete Resultat, da stets beide Acetyle eliminirt wurden. Kalium und Natrium lösen sich in Oxybenzylalkohol auf und liefern weisse, krystallinische Salze. Salzsäure verharzt den Alkohol (Adolf van der Velden [1])).

Aldehyde.

Die Absorption von trocknem Ammoniak durch **Benzaldehyd** untersuchte Hermann Herzfeld [2]). Er constatirte, dass NH^3 zwar absorbirt wird, dass aber die Menge niemals 1 Mol. NH^3 auf 1 Mol. Benzaldehyd beträgt.

Thiobenzaldehyd. H. Klinger [3]) hat jetzt gefunden, dass wenn man die amorphe Modification des Thiobenzaldehyds in Benzol löst und in diese Lösung wenig Jod bringt, die Ausscheidung nadelförmiger Krystalle $C^6H^5CHS + C^6H^6$ beginnt, welche sich rasch vermehren und bald die ganze Flüssigkeit erfüllen. Diese Krystalle werden nach Auswaschen mit wenig Benzol glänzend weiss; beim Erwärmen auf 125 bis 130° trüben sie sich unter Verlust des Krystallbenzols und schmelzen dann bei 225—226°, sind also dieselbe Modification des Thiobenzaldehyds, welche auch bei Einwirkung von Säurechloriden auf die amorphe Modification entstehen [4]). Die Ausbeute an krystallisirtem Thiobenzaldehyd ist bei diesem Verfahren recht gut, denn aus 36 Gr. der amorphen Modification wurden 34 Gr. der krystallisirten erhalten. Die benzolische Mutterlauge ergab keine

1) J. pr. Ch. **15**, 167.
2) Berl. Ber. **10**, 1271.
3) Berl. Ber. **10**, 1877.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 269.

Nebenproducte der Reaction. Viel reichlicher liefert der krystallisirte Thiobenzaldehyd beim Erhitzen mit Kupfer Stilben und glaubt H. K., dass sich daraus Stilben am vortheilhaftesten darstellen lasse. Aus 25 Gr. krystallisirtem Thiobenzaldehyd entstanden einmal 15 Gr. Stilben; ein andermal lieferten 18 Gr. des Ersteren 13 Gr. des letzteren. Mit Jodäthyl behandelt geht der amorphe Thiobenzaldehyd nach kurzer Zeit in krystallisirten über, doch entsteht dabei eine sehr geringe Menge eines Jodids, aus dem sich nach bekannten Methoden ein, übrigens noch nicht weiter untersuchtes Platinsalz darstellen liess.

o-Toluylaldehyd, $C^6H^4\left\langle{CH^3 \atop CHO}\right.$, hat Bohuslaw Raymann[1]) aus o-Tolylchlorid, $C^6H^4\left\langle{CH^3 \atop CH^2Cl}\right.$ [2]) durch Kochen mit Wasser und Bleinitrat dargestellt. Es bildet eine gelbliche, stark lichtbrechende, bei 200° siedende Flüssigkeit, verbindet sich mit Alkalihydrosulfiten zu krystallinischen Verbindungen und wird durch Oxydation in o-Toluylsäure verwandelt. Natriumamalgam verwandelt es zu einem Theil in der Alkohol $C^6H^4\left\langle{CH^3 \atop CH^2OH}\right.$, zum andern Theil in eine als Hydrotoluïn bezeichnete Verbindung. Der o-Tolylalkohol, $C^6H^4\left\langle{CH^3 \atop CH^2OH}\right.$, krystallisirt in Nadeln, löslich in Alkohol, wenig in Wasser; Schmp. 54°; Sdp. 210°. Hydrotoluïn (?) schmilzt bei 173°. Analog wie o-Tolylchlorid wird Toluylendichlorid $C^6H^4\left\langle{CH^2Cl \atop CH^2Cl}\right.$ (Schmp. 103°) [3]) durch Wasser und Bleinitrat zersetzt. Es liefert das Aldehyd der Phtalsäure, $C^6H^4\left\langle{CHO \atop CHO}\right.$.

Richard Meyer[4]) zeigt, dass reines **Cuminol** mit Kali kein Cymol liefere, sondern dass das von Kraut seiner Zeit[5]) vermeintlich daraus gebildete Cymol schon in Cuminol fertig gebildet enthalten war.

A. Raab[6]) macht Mittheilung über einige Abkömmlinge des Cuminaldehyds. Cuminylamin und Cuminylcyanat verbinden sich zu $C^{21}H^{28}N^2O$. Nadeln, Schmp. 122°. Cuminylamin und Schwefelkohlenstoff gaben cuminylsulfocarbaminsaures Cuminylamin. Cuminylsenföl, nach bekannter Methode dargestellt, siedet zwischen 245° und 270° unter Zersetzung. Mit Ammoniak gibt es Dicuminylharnstoff, $CO{=}(NHC^{10}H^{13})$; glän-

1) Bull. soc. chim. **27,** 498.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 264.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 264.
4) Berl. Ber. **10,** 149.
5) Ann. Ch. Ph. **92,** 96.
6) Berl. Ber. **10,** 52.

zende Nadeln. Schmp. 128°. Derselbe entsteht auch beim Kochen von cuminylsulfocarbaminsaurem Cuminylamin mit Alkohol unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Hydrocuminoïn, $C^{20}H^{26}O^{2}$ entsteht aus Cuminol bei Einwirkung von H in st. nasc. in saurer Lösung; weisse Nadeln; Schmp. 135°. Gibt mit Acetylchlorid die bei 143 bis 144° schmelzende, Nadeln bildende Diacetverbindung $C^{20}H^{24}(OC^{2}H^{3}O)^{2}$; PCl^{5} erzeugt $C^{20}H^{24}Cl^{2}$, Nadeln, Schmp. 184—185°, woraus durch HCl-abspaltung ein bei 68° schmelzender Körper erhalten wurde. Salpetersäure oxydirt Hydrocuminoïn. Es entsteht $C^{20}H^{24}O^{2}$, Nadeln, Schmp. 138°.

Leitet man trocknes Ammoniakgas über **Salicylaldehyd** so wird von einem Mol. des letzteren 1 Mol. NH^{3} absorbirt, nicht wie Ettling angibt [1]) von 3 Mol. $C^{7}H^{6}O^{2}$ 2 Mol. NH^{3}. Herm. Herzfeld [2]) vermuthet in der so entstehenden, sehr unbeständigen Verbindung ein Ammoniumsalz $C^{6}H^{4}\langle{}^{ONH^{4}}_{CHO}$, womit die Zusammensetzung übereinstimmt. Beim Erwärmen bildet sich Hydrosalicylamid (Schmp. 145°).

Aethylsalicylaldehyd, $C^{6}H^{4}\langle{}^{OC^{2}H^{5}}_{CHO}$, hat Ch. Göttig [3]) durch Destillation eines Gemisches von äthylsalicylsaurem Calcium mit Calciumformiat erhalten. Analog Salicylaldehyd aus salicylsaurem Calcium und Calciumformiat zu erhalten, wollte nicht gelingen, da stets nur Phenol überdestillirte.

p-Oxybenzaldehyd ist von Ferd. Tiemann und Herm. Herzfeld [4]) und von H. Herzfeld [5]) allein eingehender untersucht worden. Zunächst wird die beste Methode der Darstellung das p-Oxybenzaldehyd aus Phenol beschrieben; sodann die Bildung von Anisaldehyd aus p-Oxybenzaldehyd, KOH und $CH^{3}J$; ferner die Entstehung von Acet-p-oxybenzaldehyd, $C^{6}H^{4}\langle{}^{OCOCH^{3}}_{CHO}$, aus Kaliumsalz des p-Oxybenzaldehyds und Acetanhydrid. Die Acetverbindung ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 264 bis 265° (uncorr.) siedet und bei — 21° noch nicht erstarrt. Mit Natriumhydrosulfit gibt sie eine schwer lösliche Doppelverbindung. Conc. Schwefelsäure löst Acetyl-p-oxybenzaldehyd mit rother Farbe auf, die rothe Farbe der Lösung wird bei längerem Stehen, sogleich beim Verdünnen mit Wasser violett. Durch Kalilauge wird die Acetverbindung leicht in p-Oxybenzaldehyd verwandelt. Essig-

1) Ann. Ch. Ph. **29**, 310; **35**, 244.
2) Berl. Ber. **10**, 1270.
3) Berl. Ber. **10**, 8.
4) Berl. Ber. **10**, 63.
5) Berl. Ber. **10**, 1267; 2196.

säure-acet-p-oxybenzaldehyd, $C^6H^4\langle{}^{OCOCH^3}_{CH\langle{}^{OCOCH^3}_{OCOCH^3}}$, entsteht beim gelinden Sieden von 1 Thl. p-Oxybenzaldehyd mit 3 Thl. Acetanhydrid. Er krystallisirt in wohlausgebildeten, weissen, meist concentrisch gruppirten, flachen Prismen, welche bei 93 bis 94° schmelzen, in Aether, heissem Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer und in kaltem Wasser nicht löslich sind. Kalilauge löst ihn unter Zersetzung. Acetyl-p-cumarsäure, $C^6H^4\langle{}^{OCOCH^3}_{CH{=}CH{-}COOH}$, entsteht beim gelinden Sieden von 8 Thl. des Natriumsalzes des p-Oxybenzaldehyds mit 5 Thln. entwässertem, gepulvertem Natriumacetat und 20 Thln. Acetanhydrid. Sie bildet aus heissem Wasser krystallisirt, fein verfilzte, weisse Nadeln, welche bei ca. 195° (uncorr.) schmelzen, schon bei niederer Temperatur sublimirt die Substanz. Kalilauge verwandelt sie in das Kaliumsalz der p-Cumarsäure, deren Schmp. bei 206° liegt. F. T. und H. H. constatiren, dass auch der Schmelzpunkt der Cumarsäure aus Aloë bei 206° liegt, nicht bei 180° wie Hlasiwetz angegeben hatte. Versuche ein p-Cumarin zu erhalten, haben noch zu keinem Ziele geführt. Bei dieser Gelegenheit wird auch auf den Schmp. der o-Cumarsäure aus Salicylaldehyd, den Perkin zu 207 bis 208° angibt aufmerksam gemacht und die Vermuthung ausgesprochen es könne, da die Cumarsäure aus dem Cumarin erst beim Erhitzen mit sehr conc. Kalilauge entsteht, hierbei eine ähnliche Verschiebung der Seitenkanten stattgefunden haben wie bei der bekannten Darstellung von p-Oxybenzoësäure aus Salicylsäure (siehe hierüber auch bei o-Cumarsäure).

p-Oxybenzylalkohol, $C^6H^4\langle{}^{OH}_{CH^2OH}$, stellt H. H. dar indem Er p-Oxybenzaldehyd mit 10 Thln. Wasser anrührt und nach und nach 3%iges Natriumamalgam einträgt. Bald beginnt die Ausscheidung von Krystallen des Alkohols. Derselbe schmilzt bei 197,5°, ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol und Chloroform. Mit Eisenchlorid gibt er eine vorübergehende Blaufärbung; von conc. Schwefelsäure wird er braun gefärbt. Vermischt man p-Oxybenzaldehyd mit mehr als 10 Thln. Wasser und setzt Natriumamalgam zu, so scheidet sich erst nach dem Neutralisiren eine weisse, krystallinische Substanz aus, das Hydro-p-oxybenzoïn, $C^{14}H^{14}O^4$, welches sich leicht in siedendem Wasser, schwieriger in Alkohol, Benzol und Chloroform, gar nicht in Aether löst und bei 222° schmilzt.

Trocknes Ammoniak wird von p-Oxybenzaldehyd

absorbirt und liefert damit eine sehr unbeständige Verbindung, welche auch entsteht, wenn man durch eine ätherische Lösung von p-Oxybenzaldehyd trocknes Ammoniakgas leitet. Die Verbindung ist ölförmig. H. H. vermuthet in ihr ein Ammoniumsalz $C^6H^4\langle{}^{ONH^4}_{CHO}$, welche Verbindung so viel Ammoniak enthält wie das genannte Oel (Salicylaldehyd verhält sich ähnlich; siehe diesen). Anilin gibt mit p-Oxybenzaldehyd leicht eine Verbindung, wenn man 3 Thle des ersteren mit 4 Thln. des letzteren in Aether löst und den Aether verdunsten lässt. Dann bleibt ein hellgelber Rückstand, der sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen lässt, in Wasser fast unlöslich, in Benzol und Chloroform schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich und nach der Formel $C^{13}H^{11}NO$ zusammengesetzt ist; Schmp. 190 bis 191°. Eine ganz analoge Verbindung entsteht aus p-Oxybenzaldehyd und p-Toluidin; sie ist $C^{14}H^{13}NO$, krystallisirt in quadratischen Blättchen, schmilzt bei 213°; gleicht der Anilinverbindung und wird wie diese durch Säuren und Alkalien in die Constituenten verwandelt. Nitro-p-oxybenzaldehyd, $C^6H^3(NO^2)\langle{}^{OH}_{CHO}$, entsteht beim Nitriren von p-Oxybenzaldehyd, wenn man diesen in der ca. 7fache Menge conc. Schwefelsäure löst und dann tropfenweise conc. Salpetersäure zusetzt, während man abkühlt, sodann mit Wasser verdünnt. Die Nitroverbindung krystallisirt in schwachgelben Nadeln, schmilzt bei 139 bis 140°, ist in Alkohol, Benzol und Nitrobenzol leicht, in Aether und Chloroform schwer löslich, sublimirt beim Schmelzen vollständig, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, geht mit Natriumhydrosulfit eine in feinen Nadeln krystallisirende, schwer lösliche Verbindung ein und gibt in Wasser gelöst, mit Eisenchlorid eine schnell verschwindende röthliche Färbung (s. a. pag. 358).

Chlor-p-oxybenzaldehyd, $C^6H^3Cl\langle{}^{OH}_{CHO}$, bildet sich beim Ueberleiten von Chlor über p-Oxybenzaldehyd. Es krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln, die bei 148 bis 149° schmelzen; ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Nitrobenzol, schwer löslich in kaltem Wasser, verdünntem Alkohol und Schwefelkohlenstoff, mit Eisenchlorid violett. Alkalisalze krystallisiren in langen Nadeln, leicht löslich; absorbirt 2 Mol. NH^3. Die entstehende Verbindung lässt sich aus Alkohol in schönen Nadeln erhalten. Brom-p-oxybenzaldehyd, $C^6H^3Br\langle{}^{OH}_{CHO}$, entsteht, wenn man Bromdämpfe langsam über eine stark verdünnte alkoholische Lösung von p-Oxybenzaldehyd leitet. Aus verdünntem

Weingeist krystallisirt es in langen, stark lichtbrechenden Nadeln; Schmp. 179—180°. Löslichkeit der Chlorverb. ähnlich. Gibt mit Alkalien gut krystallisirende Salze. Mit Eisenchlorid nicht violett. Jod-p-oxybenzaldehyd, $C^6H^3J\langle^{OH}_{CHO}$, entsteht bei Einwirkung von Jod in Alkohol auf das Aldehyd; bildet gelbe, rhombische Blättchen. Schmp. 198 bis 199°. Alkalisalze krystallisiren. Gibt beim Schmelzen mit Kalihydrat Protocatechusäure.

G. Mazzara [1]) hat Nitro-p-oxybenzaldehyd dargestellt, indem er das krystallisirte p-Oxybenzaldehyd mit 1½ Theilen Salpetersäure von 1,20, mit der fünfachen Wassermenge verdünnt erwärmte. Das stark gefärbte Rohprodukt wird unter Zusatz von Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält dann lange, gelbliche Nadeln, welche bei etwa 140° schmelzen, sich in Alkohol und in heissem Wasser, aber nur wenig in Aether, Chloroform und Benzin lösen. Mit den Wasserdämpfen ist die Verbindung nur schwer flüchtig. Mit Eisenchlorid gibt ihre wässerige Lösung eine röthliche Färbung. Sie hat die Eigenschaften einer Säure und zerlegt Carbonate mit Leichtigkeit. Kaliumsalz + H^2O, aus Wasser, goldgelbe, Tafeln, verliert bei 70° H^2O. Silbersalz gelber Niederschlag, Kupfersalz ein grüner Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser zersetzt wird indem das Aldehyd in Lösung geht.

Cyanwasserstoffsäure-Anisaldehyd, $C^6H^4\langle^{OCH^3}_{CH\langle^{OH}_{CN}}$, hat A. Schäuffelen [2]) aus Anisaldehyd und Blausäure erhalten als er ein Gemisch beider an einen warmem Ort einige Zeit stehen liess. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bildet die Verbindung farblose Nadeln, Schmp. 63°; löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Ueber den Schmp. erhitzt zerfällt sie in CNH und Anisaldehyd, ihre Lösung gibt mit $AgNO^3$ Cyansilber. Beim Kochen mit Salzsäure verwandelt sie sich unter Bildung von Salmiak in eine braune Harzmasse, die aus Sodalösung CO^2 entbindet und sich auflöst. Salzsäure fällt aus dieser Lösung einen amorphen, Thonerdehydrat ähnlich sehenden Niederschlag, der beim Verreiben über Schwefelsäure in ein Esteranhydrid überzugehen scheint. Das Bariumsalz war ebenfalls amorph und hatte die Formel, $C^{18}H^{18}BaO^6$ oder $(CH^3\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}CHOH\text{-}CO^2)^2Ba$

Als A. Sch. Anishydramid mit Blausäure zusammenbrachte entstand

1) Gaz. ch. it. 7, 285; Berl. Ber. 10, 1383.

2) Münch. Ber. 1877, 273.

ein Anisdiimodinitril, $C^6H^4\langle{}^{OCH^3}_{CH\langle{}^{NH-CH(C^6H^4-OCH^3)-NH}_{CN\quad\quad CN}\rangle CH-C^6H^4-OCH^3}$,

welches in gut ausgebildeten bei 85° schmelzenden Krystallen erhalten wird (Messung s. pag. 139). Beim Behandeln desselben mit Salzsäure scheint zunächst eine Diimidosäure zu entstehen, die sich aber bis jetzt nicht festhalten liess, da sie sich leicht weiter zersetzt in Amidosäure und Anisaldehyd. Diese Amidosäure das Anisglycocol, $C^6H^4\langle{}^{OCH^3}_{CH\langle{}^{CO}_{NH^3}\rangle O}$ oder $C^6H^4\langle{}^{OCH^3}_{CH\langle{}^{COOH}_{NH^2}}$ ist dem Tyrosin isomer, krystallisirt in Prismen. Schmp. 153°; gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Bräunung einen an Anisaldehyd erinnernden Geruch. Mit $Hg(NO^3)^2$ in Gegenwart von etwas N^2O^3 treten ganz andere Erscheinungen ein als beim Tyrosin. Mit Salzsäure bildet die Verbindung ein Chlorhydrat $C^9H^{12}ClNO^3$.

Resorcendialdehyd, $C^6H^2\langle{}^{(OH)^2}_{(COH)^2}$ haben Ferd. Tiemann und Leo Lewy[1]) aus Resorcin, $CHCl^3$, und Kalilauge erhalten. Lange Nadeln, Schmp. 127°; sublimirt schon bei 110°. Nebenbei entstehen noch ein rother Farbstoff und Resorcylaldehyd $C^6H^3\langle{}^{(OH)^2}_{CHO}$, schwach gelbliche Nadeln. Schmp. 134—135°. Das erstere Aldehyd gibt beim Schmelzen mit Kalihydrat Resorcendicarbonsäure, $C^6H^2\langle{}^{(OH)^2}_{(COOH)^2}$, Nadeln, Schmp. 170°. Diäthylresorcylaldehyd bildet sich aus dem Resorcylaldehyd, C^2H^5J und Alkalilauge; liefert bei Oxydation Diäthylresorcylsäure, $C^6H^3\langle{}^{(OC^2H^5)^2}_{COOH}$, Nadeln, Schmp. 99°. Wird Resorcylaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhitzt, so entsteht Acetoxycumarin, $C^6H^3\langle{}^{OC^2H^3O}_{\substack{O-CO \\ CH=CH}}\rangle$, gelblich gefärbte Prismen; Schmp. 140° unzersetzt destillirbar, selbst in heissem Wasser wenig löslich. F. T. und L. L. nennen die Verbindung β-Acetumbelliferon. Verdünnte Kalilauge zersetzt die Verbindung unter Bildung einer nicht unzersetzt schmelzenden Verbindung, welche Vrff. für Oxycumarin halten und wegen der wahrscheinlichen Isomerie mit Umbelliferon β-Umbelliferon nennen.

1) Berl. Ber. 10, 2210.

Phtalsäurealdehyd stellen A. Bayer und Julius Hessert[1]) durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Jodwasserstoff dar. Die Erwartung, dass sich diese Reaction zur Darstellung vieler Aldehyde verallgemeinen lasse, bestätigte sich nicht, da andere Säurechloride in der Kälte wenig oder gar nicht angegriffen werden, und in der Wärme meistens verharzt werden. Aber auch beim Phtalylchlorid ist die Ausbeute nur dann gut, wenn man wenig verarbeitet und gewisse Vorsichtsmassregeln beobachtet. Man löst Phtalylchlorid in Schwefelkohlenstoff, fügt auf 10 Thle. desselben 3 Thle. gelben Phosphor, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, hinzu und leitet unter öfterem Umschütteln einen ganz langsamen Strom Jodwasserstoffgas darüber. Nach ca. 12stündiger Einwirkung wird der Schwefelkohlenstoff abdestillirt, der Jodphosphor durch Wasser zersetzt und die wässrige Flüssigkeit mit Aether extrahirt. Letzterer wird zur Entfernung von etwas Phtalsäure zunächst mit kohlensaurem Ammonium geschüttelt und dann verdunstet. Er hinterlässt das Aldehyd in farblosen tafelförmigen Krystallen, die aus Wasser umkrystallisirt in Nadeln erhalten werden, welche alle Eigenschaften besitzen, die Kolbe und Wischin[2]) von ihnen angeben. In grösseren Quantitäten wird Phtalylaldehyd nach folgendem von Julius Hessert[3]) beschriebenen Verfahren dargestellt: Man löst Phtalylchlorid in viel Aether, gibt eine grosse Menge von Zink hinzu und versetzt nach und nach mit Salzsäure, wobei man darauf zu achten hat, dass die Reaction der Säure auf das Zink anfänglich nicht zu heftig und das Zink mit dem Aether in Berührung sei, was besser durch zeitweiliges Entfernen der sich bildenden Chlorzinklösung als durch Umschütteln der gesammten Masse bewerkstelligt wird. Nach Beendigung der Reaction wird der Aether verdunstet und das zurückbleibende Aldehyd durch Krystallisation aus Wasser gereinigt. Den Schmelzpunkt des so dargestellten Phtalylaldehyds findet J. H. bei 73°. Löst man das Aldehyd in Alkalien, so geht es allmählig in der Kälte, rasch in der Siedhitze in Phtalylaldehydsäure über, welche sich durch Säuren aus der alkalischen Lösung als weisses, krystallinisches Pulver fällen lässt. Auch kohlensaure Alkalien bewirken diese Veränderung des Aldehyds. Die Phtalylaldehydsäure hat die Formel $C^8H^8O^3$; sie ist in kaltem Wasser viel weniger löslich, wie das Aldehyd, löst sich jedoch leicht in Alkohol und Aether. Schmp. 118°, wobei sie wieder 1 Mol. Wasser abgibt und in Aldehyd übergeht; ebenso wird schon beim Kochen mit Wasser Aldehyd regenerirt, wesshalb sie nicht aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. Doch ist sie eine wohl-

1) Berl. Ber. 10, 124.
2) Zeitschr. f. Ch. 9, 315.
3) Berl. Ber. 10, 1445.

charakterisirte Säure, sie röthet Laccmuspapier stark und löst sich unter Aufbrausen in kohlensauren Alkalien. Ihre Salze sind sämmtlich in Wasser löslich; die der alkalischen Erden lösen sich in der geringsten Menge Wasssr und Alkohol ohne jedoch zerfliesslich zu sein. Bariumsalz aus Säure und Barytwasser enthält 31% Ba. Silbersalz aus Säuren und gefälltem Silberoxyd krystallisirt in kleinen Octaëdern; Lösung kann nicht ohne Zersetzung abgedampft werden. Bleisalz wird von Wasser zersetzt. J. H. ist der Ansicht, dass die Säure nicht die der Formel $C^6H^4\begin{cases}CH^2OH\\COOH\end{cases}$ entsprechende Struktur besitze, wie denn auch im Phtalylaldehyd nicht eine Verbindung der Formel $C^6H^4\begin{cases}CHO\\CHO\end{cases}$ vorliege, da derselbe weder ammoniakalische Silberlösung reducire, noch die sonst den Aldehyden eigenthümliche geringe Beständigkeit besitze.[1]) Natriumamalgam wirkt auf Phtalylaldehyd in alkoholischer Lösung nur theilweise reducirend, da der grösste Theil des Aldehyds in Phtalylaldehydsäure übergeht. Hält man dagegen die Lösung fortwährend sauer, so wird die Reaction vollständig und verläuft so rasch, dass Abkühlung nothwendig ist. Nach Beendigung der Reaction wird mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung verdunstet; es werden schöne, weisse Nadeln des Phtalylpinakons $C^6H^4\begin{cases}CH^2OH\,CH^2OH\\CHOH_CHOH\end{cases}C^6H^4$ erhalten. Neben diesem entsteht bei der Reduction der Aldehydalkohol der Phtalsäure, $C^6H^4\begin{cases}CH^2OH\\COH\end{cases}$. Ersteres bildet schöne, weisse Nadeln, die bei 197° schmelzen, ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform. Bei Oxydation mittelst Kaliumpermanganat liefert es Diphtalylsäure, $\begin{cases}CO_C^6H^4_COOH\\CO_C^6H^4_COOH\end{cases}$. Letztere ist eine amorphe, in heissem Wasser lösliche Masse, welche sich beim Erkalten der wässrigen Lösung ölartig abscheidet um allmählig in einen kaum gefärbten Syrup sich zu verwandeln. Phtalylaldehyd und Ammoniak oder Schwefelammonium in alkoholischer Lösung wirken erst bei 260° aufeinander ein unter Bildung eines krystallinischen Körpers, die bei 260° noch nicht schmilzt, in Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff so gut wie unlöslich ist und aus heissem Eisessig krystallisirt. Erhitzt man Phtalylaldehyd mit Anilin über den Siedpunkt des letzteren so entsteht $C^6H^4\begin{cases}CHNC^6H^5\\CHO\end{cases}$, welches aus

1) Sollte Phtalylaldehyd nicht als das lactidartige Anhydrid der Säure $C^6H^4\begin{cases}CH^2OH\\COOH\end{cases}$ aufgefasst werden können? St.

heissem Alkohol in schönen, silberglänzenden Blättchen krystallisirt. Der Körper ist sehr schwer löslich in kochendem Wasser, schwer in Aether, leicht in Benzol und Chloroform. Schmp. 160°.

Ketone.

Ueber **Chloracetylbenzol** und einige seiner Zersetzungen macht W. Staedel[1]) Mittheilungen. Zur Darstellung des Chloracetylbenzols leitet man trockenes Chlorgas in raschem Strom in den Dampf siedenden Acetophenons und sorgt dafür, dass die sich entwickelnde Salzsäure rasch und ohne mit unverändertem Acetophenon in längere Berührung zu kommen entfernt wird. Zu dem Zwecke erhitzt man das Acetophenon in einer ziemlich kurzhalsigen Retorte, deren Hals man aufwärts richtet und mit einem Abflusskühler verbindet. Um reichliche Ausbeute an Chloracetylbenzol zu erzielen ist es am rathsamsten zuerst nur so viel Chlorgas einzuleiten, als sich aus einer der angewandten Menge von Acetophenon gleichen Menge von Braunstein entwickeln lässt. Ist die Chlormischung verbraucht, so destillirt man die Reactionsmasse ab und behandelt das unter 220° übergehende wieder mit Chlor aus einer dem Gewichte des Destillates gleichen Menge Braunstein und so fort. Nach 3 bis 4-maliger Wiederholung dieser Operation ist das Acetophenon verbraucht; d. h. ganz in eine Masse verwandelt, welche mit Ausnahme sehr kleiner Mengen zwischen 240 und 250° siedet. Dieselbe ist flüssig und destillirt als eine farblose am Lichte rasch grün werdende Flüssigkeit, welche beim Abkühlen in einer Kältemischung vollkommen krystallinisch erstarrt, um bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig zu werden. Bei einer Darstellung wurden aus 300 Gr. Acetophenon 320 Gr. zwischen 240 und 250° siedenden Produktes gewonnen. Zur weiteren Reinigung dieses Rohproductes ist es nicht vortheilhaft, dasselbe noch einmal zu destilliren, weil sich hierbei eine nicht unbeträchtliche Menge von Salzsäure entwickelt und stets im Retortenhals Wassertröpfchen sich zeigen, was beides auf eine Zersetzung hinweist. Dem entsprechend bleibt auch beim nochmaligen Destilliren ein nicht unerheblicher Rückstand bei 250° in der Retorte. Sehr vollständig kann man Chloracetylbenzol aus der Rohmasse dadurch gewinnen, dass man das erstarrt gewesene, bei gewöhnlicher Temperatur theilweise flüssig gewordene Produkt auf einem Trichter absaugt und das flüssig Bleibende alsdann in eine Kältemischung stellt, worin es nun nicht

1) Berl. Ber. **10**, 1380.

mehr vollständig erstarrt. Saugt man nun das noch flüssig Bleibende in der Kälte ab, so enthält die abgelaufene Flüssigkeit nur noch sehr wenig Chloracetylbenzol und die Krystalle sind vollkommen rein. Es ist durchaus überflüssig, dieselben umzukrystallisiren. Aus den oben erwähnten 320 Gr. Rohprodukt wurden auf diese Weise nahezu 250 Gr. reinen Chloracetylbenzols, von den sogleich anzuführenden Eigenschaften erhalten.

Das Chloracetylbenzol ist vollkommen farblos, in derben dicken Krystallen zuweilen etwas gelblich; es bleibt am Lichte vollkommen unverändert (Präparate, die wochenlang offen, häufig dem directen Sonnenlichte exponirt, dagestanden hatten, waren vollkommen farblos geblieben). Von Alkohol, Aether, Benzol und derartigen Lösungsmitteln wird es sehr leicht aufgenommen; im Wasser ist es ganz unlöslich. Es schmilzt bei 58 bis 59° (nicht bei 41°, wie Graebe, der Entdecker des Chloracetylbenzols angibt) und siedet vollkommen unzersetzt bei 244° bis 245° (uncorr.). In reinem Zustand hat es einen angenehm aromatischen Geruch, doch reizt sein Dampf in hohem Grade zu Thränen. Das Krystallisationsvermögen des Chloracetylbenzols ist sehr gross. Bei dem Erstarren geschmolzener Massen bilden sich zuweilen grosse, wohlausgebildete Krystalle. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt es sehr leicht und schön und entstanden einmal Krystalle von nicht unbeträchtlicher Grösse (Messung siehe Abh.)

Isoindol. Die in einer früheren Mittheilung beschriebenen Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf Chloracetylbenzol sind neuerdings in grösserer Menge dargestellt worden. Das erste Produkt, welches (in sehr kleiner Menge) neben viel harzigen Zersetzungsprodukten beim Erhitzen von Chloracetylbenzol mit wässerigem Ammoniak entsteht, besitzt eine dem Indol aus Indigoblau gleiche procentische Zusammensetzung und, wie neuere Versuche wahrscheinlich gemacht haben, auch analoge Struktur, wesshalb es der Kürze halber als Isoindol bezeichnet wird. Das Isoindol ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und krystallisirt stets in Blättchen. In sehr schönen, wohl ausgebildeten Krystallen erhält man es beim sehr langsamen Abkühlen seiner Lösung in Essigsäure-Anhydrid. Die Krystalle bilden grosse dicke Tafeln (ca. 1 Mm. dick und 3/4 bis 1 Centim. lang und breit) von der Form eines Rhombus, sind schwach grün gelb gefärbt und zeigen geringe Fluorescenz. Das Isoindol schmilzt bei 194 bis 195° und zeigten diesen Schmelzpunkt Präparate verschiedener Darstellungen, einerlei ob die Produkte gefärbt oder farblos waren. Meist erhält man nämlich das Isoindol in schwach grünlich gefärbten Blättchen; einmal erhielt man es in blauen Krystallen und neuerdings ist es mit rein citronengelber Farbe erhalten worden.

Diese Färbungen rühren ohne Zweifel von Verunreinigungen her, die jedoch so gering sind, dass sie auf dem Schmelzpunkt keinen Einfluss haben. Durch Krystallisation aus conc. wässeriger Salzsäure erhält man das Isoindol in der Regel sofort farblos. Fasst man die Reaction in's Auge, welcher das Isoindol sein Entstehen verdankt, so scheint es schwierig, a priori eine Constitutionsformel für dasselbe aufzustellen. Wie es scheint entsteht das Isoindol mit Hülfe zweier unmittelbar auf einander folgender Reactionen. An die Stelle des Chlors im Chloracetylbenzol tritt NH^2 und aus dem so gebildeten Amid tritt Wasser aus. Ob sich an diesem Wasseraustrritt ein oder zwei Moleküle des Amids betheiligen und ob demnach dem Isoindol die Formel

$$C^8H^7N \text{ oder } C^{16}H^{14}N^2$$

zukommt, wird sich nur durch die Bestimmung der Dampfdichte entscheiden lassen. Mit Rücksicht darauf, dass kein irgend wie triftiger Grund vorliegt, die complicirtere Formel anzunehmen, möchte Vrf. bei der einfachen Formel bleiben. Unter der Annahme der Richtigkeit dieser Formel sind jedoch drei Fälle denkbar, welchen die drei folgenden Formeln entsprechen:

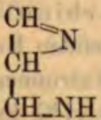
$$C^6H^5COCH^2NH^2$$

Amid (primäres Produkt).

I. $C^6H^5{-}C{\equiv}C{-}NH^2$; II. $C^6H^5{-}C{=}CH$ (C und CH an NH gebunden); III. $C^6H^5{-}C{-}CH^2$ (C und CH^2 an N gebunden)

Die Körper der Formel I und II sollten bei Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäure-Anhydrid sowohl wie beim Erhitzen mit Jodäthyl Veränderungen erleiden. Die Substanz bleibt jedoch beim Erhitzen mit Essigsäure auf 150°, mit Essigsäure-Anhydrid auf 130 bis 140°, mit Chloracetyl auf 120°, mit Jodäthyl auf 100° vollkommen unzersetzt. Hierdureh würde die Formel III sehr wahrscheinlich gemacht. Mehr noch als die Beständigkeit gegen die genannten Reagentien spricht jedoch für diese Formel die vollkommene Indifferenz des Körpers gegen rauchende Bromwasserstoffsäure (selbst bei 130 bis 140°). Formel I und II zeigen mehrfache Kohlenstoffbindungen, welche, wie wir aus den neuesten Untersuchungen von Fittig wissen, mit besonderer Leichtigkeit durch HBr gelöst und in einfache verwandelt werden. Eine doppelte oder gar dreifache Kohlenstoffbindung in dem Isoindol anzunehmen, ist, nachdem die Umöglichkeit HBr anzulagern, erwiesen ist, wohl nicht statthaft. Ebenso wie das Verhalten des Isoindols gegen Bromwasserstoff spricht auch sein Verhalten gegen Kalihydrat und gegen erhitzten Kalk für das Nichtvorhandensein mehrfacher Kohlenstoffbindung. Isoindol sublimirt sowohl aus schmelzenden Kalihydrat, wie aus schwach glühendem Aetzkalk fast voll-

ständig unzersetzt heraus. Moleküle mit doppelter Kohlenstoffbindung werden bekanntlich meist sehr leicht an der Stelle dieser Bindung zerrissen, wenn man sie der Einwirkung schmelzenden Kalis aussetzt. Ist sonach einiges Recht vorhanden, die Formel III dem Isoindol zuzuschreiben, so erscheint dasselbe als der Vertreter einer besonderen Körpergruppe, welche Wallach kürzlich prognosticirt und mit dem Namen Metanitrile belegt hat. Jedoch ist das Isoindol nicht der einzige bekannte Vertreter dieser Körperklasse. Wir können zweifellos dahin zählen das Indol und das kürzlich von C. Engler und Janecke genauer beschriebene, von Kühne entdeckte Pseudoindol; ferner möchte auch das kürzlich von Wyss wieder aufgegriffene Glyoxalin, für welches derselbe die Formel



sehr wahrscheinlich gemacht hat, in diese Klasse gezählt werden. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Nitrilen zeigen die Metanitrile eine grosse Beständigkeit gegen Alkalien und von Isonitrilen unterscheiden sie sich durch ihre Resistenz den Säuren gegenüber. Wie schon früher gefunden und durch neue Versuche bestätigt ist, wird Isoindol durch rauchende Haloïdsäuren selbst beim starken Erhitzen nicht angegriffen.

R. Dyckerhoff [1]) zeigt, dass das früher [2]) von Wallach und Ihm beschriebene Sulfocyanat, $C^6H^5COCH^2SCN$, beim Kochen mit Salzsäure in eine bei 203 bis 204⁰ schmelzende Modification übergehe. Näheres siehe Abh. Mehrfache Versuche R. D's mit Chloracetylbenzol ergaben keine glatten Resultate. Dagegen wurde aus PCl^5 und $C^6H^5COCH^2Cl$ ein Chlorid $C^8H^6Cl^2$, α-β-Dichlorstyrol, C^6H^5-CCl=CHCl erhalten; Sdp. 221⁰.

Als R. D. einmal bei der Darstellung des Chloracetylbenzols mehr Chlor in die Dämpfe des siedenden Acetophenons einleitete, als zur Umwandlung in $C^6H^5COCH^2Cl$ erforderlich erhielt Er das Dichlorid, $C^6H^5COCHCl^2$; flüssig, Sdp. 250 bis 255⁰. Als noch mehr Chlor eingeleitet wurde, liess sich aus den Produkten fast nichts mehr abdestilliren. Jedoch konnte in der geringen Menge Destillats Benzoylchlorid nachgewiesen werden.

Bromacetylbenzol (Acetophenonbromür), C^6H^5-CO-CH^2Br, soll nach H. Hunnius [3]) entstehen beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Brom in Schwefelkohlenstoff, in dem (1 Mol.) Acetophenon gelöst

1) Berl. Ber. **10**, 119, 531.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 208.
3) Berl. Ber. **10**, 2006.

ist. Dasselbe soll identisch sein mit dem von Emmerling und Engler[1]) beschriebenen Bromacetophenon von welchen Letztere angeben, dass es bei Oxydation Brombenzoësäure liefere, während H. H. nur Benzoësäure erhielt. H. H. zeigt nun, dass Bromacetylbenzol in fast farblosen, grossen, rhombischen Prismen krystallisirt, bei 50° schmilzt und dass sein Dampf heftig zu Thränen reizt. Aus diesem Bromid wurde ein Bromacetylnitrobenzol oder Nitroacetophenonbromür $C^6H^4(NO^2)_CO_CH^2Br$, erhalten; Nadeln, 96°, und daraus Amidoacetophenon, $C^6H^4NH^2_CO_CH^3$, dessen Chlorhydrat, C^8H^9NOHCl in farblosen Nadeln krystallisirt. Die Nitroverbindung liefert bei Oxydation m-Nitrobenzoësäure. Aus Bromacetylbenzol hat H. H. noch dargestellt den bekannten Acetäther des Benzoylcarbinols, dessen Schmp. zu 40° angegeben wird und den entsprechenden Benzoyläther, Schmp. 117°. Aus dem Acetäther wurde durch Natriumcarbonat Benzoylcarbinol abgeschieden. (Schmp. 75°, aus H^2O krystallisirt; 84° aus Aether.)

Dibromacetylbenzol, $C^6H^5_CO_CHBr^2$ erhielt H. Hunnius leicht aus Acetophenon (1 Mol) in CS^2 und Brom (2 Mol). Krystallmasse, Schmp. 36°, gibt bei Oxydation leicht Benzoësäure. Natriumcarbonat scheint Benzoylameisensäure und Kaliumacetat den Acetäther, $C^6H^5CO_CH{=}(C^2H^3O^2)^2$ zu bilden.

Nach K. Buchka[2]) soll beim langsamen **Nitriren von Acetophenon** nur bei 80 bis 81° schmelzendes Nitroacetophenon entstehen.

Benzolcarbonsäuren.

Einbasische Säuren.

Benzoësäure-Anhydrid, Bildung und Sdp. siehe pag. 133.

Arthur Hoffmann[3]) hat eine ausführliche Untersuchung über **Hippursäurebildung** in den Nieren veröffentlicht. Seinen Mittheilungen mag entnommen werden, dass Anhaltspunkte zur Annahme vorhanden sind, nach Genuss von Alanin oder Leucin könne der Harn die noch unbekannte Alaninhippursäure oder Leucinhippursäure enthalten.

William Conrad[4]) hat eine ausführliche Abhandlung über Hippursäure veröffentlicht. Er bespricht darin die bekannten

---

1) Berl. Ber. **4**, 148.
2) Berl. Ber. **10**, 1714.
3) Inauguraldissertat., Strassburg 1877.
4) J. pr. Ch. **15**, 241.

Methoden zur Darstellung der Säure, ihrer Reinigung u. s. w.; ferner Darstellung und Eigenschaften des Aethyl- und Methyläthers, der Nitro-, Amido- und Oxyhippursäure, ferner die Benzoylglycolsäure. Zu einigen Darstellungsmethoden schlägt er kleine Modificationen vor. Darauf sei verwiesen.

Ornithursäure. Aus den Excrementen mit Benzoësäure gefütterter Hühner hat M. Jaffe[1]) eine neue Säure, Ornithursäure, $C^{19}H^{20}N^2O^4$, abgeschieden. Die Säure krystallisirt in sehr kleinen farblosen Nadeln ohne Krystallwasser. Sie ist in Wasser, selbst in heissem ausserordentlich schwer löslich, in Aether so gut wie unlöslich; leichter löslich in Essigäther, am leichtesten in heissem Alkohol, aus welchem sie sich beim Erkalten zu einem grossen Theile wieder ausscheidet. Schmp. 182° (uncorr.). Ueber den Schmelzpunkt erhitzt zersetzt sie sich unter Auftreten eines bittermandelartigen Geruchs und eines Sublimats, das sich in wolligen, dem Leucin ähnlichen Massen verdichtet. Sie ist eine schwache Säure. Sie bildet Salze, die jedoch sämmtlich nicht krystallisiren. Erhitzt man Ornithursäure mit starker Salzsäure einige Stunden lang am Rückflusskühler, so bildet sich Benzoësäure und das Chlorhydrat einer neuen Base. Dabei liefert die Ornithursäure 64,8% ihres Gewichts an Benzoësäure. In der Lösung des Chlorhydrats konnte durch Silberoxyd die neue Base in Freiheit gesetzt werden. Dieselbe wird allmählig fest und krystallinisch, zeigt sich jedoch schwefelhaltig, wesshalb über sie selbst noch keine bestimmten Angaben gemacht werden. Ihre Chlorhydrate sind: $C^5H^{12}N^2O^2 + 1\frac{1}{2}HCl$ und $C^5H^{12}N^2O^2HCl$. Das Oxalat ist $4(C^5H^{12}N^2O^2) + 3C^2H^2O^4$. Diese Salze sind krystallinisch. M. J. ist geneigt die Base als Diamidovaleriansäure anzusprechen.

C. P. Baerthlein[2]) beschreibt **o-Nitrobenzonitril.** Schmp. 109° und o-Amidobenzonitril, Schmp. 103°.

H. Hübner[3]) hat im Verein mit achtzehn Assistenten und Schülern die Reihe der schon zahlreichen **Substitutionsproducte der Benzoësäure** noch um einige weitere vermehrt.

α- oder o-Nitrosalicylsäure[4]), $C^6H^3 \cdot \overset{2}{OH} \cdot \overset{3}{NO^2} \cdot \overset{1}{COOH}$, gibt als Diäthyläther mit Ammoniak o-Amido-m-nitrobenzoësäure, $C^6H^3 \cdot \overset{2}{NH^2} \cdot \overset{3}{NO^2} \cdot \overset{1}{COOH}$, lange, feine, glänzende hochgoldgelbe Nadeln, Schmp. 263°; Bariumsalz $+ 3H^2O$, braungelbe, derbe Krystalle; liefert bei Elimination von NH^2 m-Nitrobenzoësäure. Nebenbei entsteht m-Nitrosalicylamid, $C^6H^3 \cdot \overset{2}{OH} \cdot \overset{3}{NO^2} \cdot \overset{1}{CONH^2}$; Nadeln (Kruse), Schmp. 225°. (Plate und Kruse).

---

1) Berl. Ber. **10**, 1925.
2) Berl. Ber. **10**, 1713.
3) Berl. Ber. **10**, 1697.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 304.

β- oder p-Nitrosalicylsäure [1], $C^6H^3\cdot\overset{2}{O}H\cdot\overset{5}{N}O^2\cdot\overset{1}{C}OOH$, schmilzt bei 144°, gibt als Diäthyläther mit Ammoniak o-Amido-m-nitrobenzoësäure, $C^6H^3\cdot\overset{2}{N}H^2\cdot\overset{5}{N}O^2\cdot\overset{1}{C}OOH$, Nadeln; deren Amid, $C^6H^5\cdot\overset{2}{N}H^3\cdot\overset{5}{N}O^2\cdot\overset{1}{C}ONH^2$, Nadeln oder gelbe Blätter, Schmp. 109°. Säure gibt bei Elimination von NH^2 m-Nitrobenzoësäure (van Alphen und Göltschke).

Dinitrosalicylsäure, $C^6H^2\cdot\overset{3}{N}O^2\cdot\overset{5}{N}O^2\cdot\overset{2}{O}H\cdot\overset{1}{C}OOH$, enteht aus beiden obigen Nitrosalicylsäuren beim Nitriren; dicke Nadeln, wässrige Lösung färbt Eisenchlorid roth, Schmp. 173°. Aethyläther, Schmp. 99 bis 100°. Diese Säure ist schon von Cahours und Stenhouse dargestellt worden. (Behaghel von Adlerskron oder Adlerskorn.)

Sulfo-o-nitrosalicylsäure und Sulfo-o-amidosalicylsäure entsteht aus o-Nitrosalicylsäure und Schwefelsäure und Reduction der gebildeten Säure. Bariumsalz der ersteren ist

$$\begin{array}{l} (C^6H^2NO^2){<}^{COO}_{SO^3}{>}Ba \\ \qquad\quad {}^{O}_{O}{>}Ba + 12H^2O, \text{ gelbe Nadeln.} \\ (C^6H^2NO^2){<}^{SO^3}_{COO}{>}Ba \end{array}$$

Die letztere bildet farblose Nadeln mit $1H^2O$. Wird o-Amidosalicylsäure, $C^6H^3\cdot\overset{3}{N}H^2\cdot\overset{2}{O}H\cdot\overset{1}{C}OOH$ mit Schwefelsäure erhitzt, so entsteht die in Nadeln krystallisirende Sulfosäure, $C^6H^2\cdot SO^3H\cdot\overset{3}{N}H^2\cdot\overset{2}{O}H\cdot\overset{1}{C}OOH$, deren saures Calciumsalz mit $5H^2O$ in Warzen krystallisire (Mandt).

Dinitrobenzoësäure, Schmp. 204 bis 205°, aus Nitrobenzoësäure wurde in Nitroamidobenzoësäure (Schmp. 208°, Böcker) verwandelt und diese lieferte bei Elimination von NH^2 m-Nitrobenzoësäure (A. Böcker). Ebenso wurde diese Nitroamidobenzoësäure in Chlornitrobenzoësäure, Schmp. 170° verwandelt, diese reducirt zu Chloramidobenzoësäure, Schmp. 215 bis 216° und diese entamidirt, wobei m-Chlorbenzoësäure entstand. Dieselbe Nitroamidobenzoësäure entstand auch beim Nitriren von Acetyl- oder Benzoyl-m-amidobenzoësäure (Stelzer). Sie ist demnach $C^6H^3\cdot\overset{5}{N}O^2\cdot\overset{3}{N}H^2\cdot\overset{1}{C}OOH$. Mit Aethylbromid behandelt gibt sie Aethylamidonitrobenzoësäure, $C^6H^3\cdot\overset{5}{N}O^2\cdot\overset{3}{N}HC^2H^5\cdot\overset{1}{C}OOH$, gelbe Nadeln, Schmp 208°; Barium-

1) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 304.

salz, hellrothe Nadeln mit $4H^2O$. (Rollwage.) Wird NH^2 durch OH ersetzt so entsteht aus m-Amido-m-nitrobenzoësäure eine m-Nitro-m-oxybenzoësäure, $C^6H^3 \cdot \overset{5}{NO^2} \cdot \overset{3}{OH} \cdot \overset{1}{COOH}$.

m-Brombenzoësäure wurde nitrirt, es entstehen zwei Nitrobromsäure; in diesen wurde NO^2 durch Brom ersetzt. Es bildeten sich 2 Dibrombenzoësäuren. α-m-Brom-o-brombenzoësäure, aus α-m-Brom-o-nitrobenzoësäure (Schmp. 250°) $C^6H^3 \cdot \overset{3}{Br} \cdot \overset{2}{Br} \cdot \overset{1}{COOH}$, lange Nadeln, Schmp. 228°; Bariumsalz $4^1/_2H^2O$, stimmt genau überein mit Burghard's p-Bromnitrobenzoësäure (!) β-Brom-o-brombenzoësäure, $C^6H^3 \cdot \overset{3}{Br} \cdot \overset{6}{Br} \cdot \overset{1}{COOH}$, aus β-m-Brom-o-nitrobenzoësäure (Schmp. 141°) kurze farblose Nadeln, Schmp. 153°. Bariumsalz $+6^1/_2H^2O$, breite Nadeln, Kaliumsalz lange Nadeln; Bleisalz $+5H^2O$, schwer lösliche Nadeln. Neben diesen β-Dibrombenzoësäuren entstanden noch 1) Tribrombenzoësäure, Schmp. 178°, Nadeln, deren Bariumsalz $+ 3H^2O$ in Tafeln krystallisirt und 2) Dibromsalicylsäure, Schmp. 221°, Nadeln. (A. D. Lawrie.)

p-m-Bromnitrobenzoësäure, $C^6H^2 \cdot \overset{4}{Br} \cdot \overset{3}{Br} \cdot NO^2 \cdot \overset{1}{COOH}$, aus p-m-Brombenzoësäure [1]), bildet Nadeln, Schmp. 162°, gibt p-m-Bromamidobenzoësäure, $C^6H^2 \cdot \overset{4}{Br} \cdot \overset{3}{Br} \cdot NH^2 \cdot \overset{1}{COOH}$, Nadeln, Schmp. 225°, und diese eine Tribrombenzoësäure, $C^6H^2 \cdot \overset{4}{Br} \cdot \overset{3}{Br} \cdot Br \cdot \overset{1}{COOH}$, Schmp. 195°, neben Dibromsalicylsäure, $C^6H^2 \cdot \overset{4}{Br} \cdot \overset{3}{Br} \cdot OH \cdot \overset{1}{COOH}$ (E. F. Smith).)

Dibrombenzoësäure, $C^6H^3 \cdot \overset{4}{Br} \cdot \overset{3}{Br} \cdot \overset{1}{COOH}$, aus o-Bromnitrobenzoësäure, schmilzt bei 150°, Nadeln. (E. F. Smith.)

p-Brombenzoësäure (Schmp. 248 bis 251°) wurde in $C^6H^3 \cdot \overset{4}{Br} \cdot \overset{3}{NO^2} \cdot \overset{1}{COOH}$ (Schmp. 199°) diese in $C^6H^3 \cdot \overset{4}{Br} \cdot \overset{2}{NH^2} \cdot \overset{1}{COOH}$ verwandelt und letztere durch Entbromen in m-Amidobenzoësäure verwandelt. Das Chlorid der p-Brombenzoësäure, C^6H^4Br COCl gab mit Anilin, das bei 297° schmelzende Anilid, C^6H^4Br $CONHC^6H^5$. (J. W. Raveill).

Dibromsalicylsäure aus Salicylsäure und Brom, Nadeln, Schmp. 219°. Lässt sich nicht in ein basisches Kaliumsalz verwandeln. Ebensowenig die Bromsalicylsäure. Versetzt man diese mit Kalilauge im Ueberschuss, dann mit $AgNO^3$, kocht den entstehenden Niederschlag mit Jodäthyl, zieht die Masse mit Alkohol aus und erhitzt mit

1) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 297.

alkoholischem Ammoniak so entsteht Bromsalicylamid, welches beim Nitriren das stark saure Nitrobromsalicylamid, $C^6H^2\cdot Br\cdot NO^2\cdot OH\cdot CONH^2$, liefert (H. Rollwage).

Brom und m-Amidobenzoësäure gaben Tribromamidobenzoësäure (Schmp. 170,5°) und daraus durch Elimination von NH^2 Tribrombenzoësäure, Schmp. 186,5° (H. Vollbrecht).

Trinitrobenzanilid, $C^6H^3\cdot \overset{4}{NO^2}\cdot \overset{2}{NO^2}\cdot \overset{1}{N}H(\overset{1}{C}O_C^6H^4\overset{3}{NO^2})$, entsteht aus p-Nitrobenzanilid (Schmp. 199°) beim Nitriren; schmilzt bei 165° und gibt beim Verseifen m-Nitrobenzoësäure und Dinitroanilin (Schmp. 176°). Beim Amidiren gibt es eine zersetzliche Base. Dasselbe Trinitrobenzanilid entsteht auch aus o-Nitrobenzanilid (Schmp. 94°), während m-Nitrobenzanilid (Schmp. 154°) drei isomere Trinitrobenzanilide liefert, welche bei 178°, 202° und 212° schmelzen. Das bei 178° schmelzende gibt beim Verseifen Dinitroanilin (Schmp. 175°), welches nicht identisch sein soll mit dem oben erwähnten, und o-Nitrobenzoësäure (Schwartz). Beim Nitriren von Benzanilid entsteht neben der p- und o-Verbindung stets eine schön krystallisirende, bei 144° schmelzende Mononitroverbindung woraus das bei 108° schmelzende m-Nitroanilin erhalten wurde (Mears und Schwartz).

Die Einwirkung von Brom auf Nitroanilide hat Herbert M. Johnson folgende Verbindungen ergeben: p-Nitrobenzanilid (Schmp. 199°) gab o-Brom-p-nitrobenzanilid, Schmp. 160°, das mit Kalilauge Benzoësäure und o-p-Bromanilin liefert, es ist also wohl $C^6H^3\cdot \overset{2}{Br}\cdot \overset{4}{NO^2}\cdot \overset{1}{N}H(CO_C^6H^5)$.

o-Nitrobenzanilid gab p-Brom-o-nitrobenzanilid, $C^6H^3\cdot \overset{4}{Br}\cdot \overset{2}{NO^2}\cdot \overset{1}{N}H(COC^6H^5)$, Schmp. 137°, Tafeln. Dieselbe Verbindung entsteht beim Nitriren von p-Brombenzanilid (Meineke). Dieses Anilid liefert bei Reduction die Anhydrobase, $C^6H^3Br{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}{>}C_C^6H^5$ (Schmp. 200°). Neben diesem Anilid entstand aus o-Nitrobenzanilid eine Dibromverbindung, $C^6H^2\cdot Br^2\cdot NO^2\cdot NH(CO_C^6H^5)$, Schmp. 194 bis 195°. Das p-Brom-o-nitranilin, $C^6H^3\cdot \overset{4}{Br}\cdot \overset{2}{NO^2}\cdot \overset{1}{N}H^2$, aus der Monobromverbindung bildet Nadeln, Schmp. 112 bis 113°. Wird Dibrombenzanilid nitrirt, so entsteht Monobromdinitrobenzanilid, Nadeln, Schmp. 221°, was sich auch bildet aus o-Nitromonobrombenzanilid und rauchender Salpetersäure.

Anhydrobenzoyldiamidobenzol hat Johnson mit Schwefelsäure behandelt und eine sehr zersetzliche Sulfosäure erhalten, deren Ba- und Na-salze krystallisiren.

Acetylchrysanissäure, Acetylamidodinitrobenzoësäure,

$C^6H^2 \begin{cases} (NO^2)^2 \\ NHCOCH^3 \\ COOH \end{cases}$, kann durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Chrysanissäure nicht erhalten werden, entsteht aber leicht beim Kochen der letzteren mit überschüssigem Essigsäure-Anhydrid. Aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt, worin schwer löslich, bildet die Verbindung farblose Nadeln von schönem Seidenglanz. Schmp. 270° bei Gasentwicklung. Gibt bei Reduction mit Zinn und Salzsäure eine Base, deren Chlorhydrat in derben, farblosen, schwer löslichen Prismen krystallisirt (H. Salkowski und C. Rudolph [1]).

Richard Schultz [2]) zeigte, dass Dichlorbenzotrichlorid, $C^6H^3Cl^2\text{-}CCl^3$ ein Gemisch von wenigstens drei Isomeren ist, da es beim Erhitzen mit Wasser **drei Dichlorbenzoësäuren** gibt, dass demnach auch der Monochlortoluol und das bei 190° siedende Dichlortoluol keine einheitlichen Stoffe sind. Zur Zersetzung des Dichlorbenzotrichlorids wurde in folgender Weise verfahren:

Nach den Angaben Beilsteins [3]) füllte man in kleinen Portionen das Dichlorbenzotrichlorid in Röhren und fügte die entsprechende Menge Wasser (kleiner Ueberschuss) hinzu. Die Reaction verläuft bei 200° nach der Gleichung

$$C^6H^3Cl^2CCl^3 + 2H^2O = C^6H^3Cl^2\ COOH + 3HCl.$$

Wenn der Röhreninhalt vollkommen erstarrte und kein Chlorid mehr enthielt, wurde die Säure herausgenommen, leicht gewaschen und filtrirt.

So wurden 310 Gr. roher Säure erhalten vom Schmp. 115 bis 120°. Durch Barythydrat wurde die Säure in's Bariumsalz verwandelt, indem man sie in geräumigem Kolben mit aufgesetztem Rohre bis zur völligen Lösung kochte, dann wurde Kohlensäure zur Entfernung des überschüssigen Baryts hineingeleitet, filtrirt, und auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Die aus diesem so erhaltenen Bariumsalze mit Salzsäure gefällte Säure zeigte den Schmelzpunkt 120 bis 125°. — Da kohlensaurer Baryt in kohlensäurehaltigem Wasser etwas löslich ist, das angewandte käufliche Barythydrat Verunreinigungen enthalten konnte, so wurde das getrocknete Bariumsalz mit absolutem Alkohol im Kolben 4 Stunden gekocht. Der (unlösliche) Rückstand erwiess sich zum weitaus grössten Theile in der That als kohlensaurer Baryt und Chlorbarium; diesen haftete

1) Berl. Ber. **10,** 1696.
2) Ann. Ch. **187,** 260.
3) Zeitschr. f. Ch. [2] **4,** 661; Ann. Ch. Ph. **150,** 300; **152,** 225.

mechanisch ein wenig organisches Barytsalz an, dessen durch Salzsäure abgeschiedene Säure den Schmelzpunkt 140° ergab. Die alkoholische Lösung ward durch Destillation vom Alkohol gänzlich befreit, das zurückbleibende Bariumsalz in vielem Wasser gelöst, filtrirt und zur Krystallisation stehen gelassen. Es schieden sich schöne Nadeln aus. Der Schmelzpunkt der aus ihnen durch Salzsäurefällung bereiteten Säure war 201°. Es unterlag keinem Zweifel, dass dies die Beilstein'sche α-Dichlorbenzoësäure war. Die Eigenschaften des Bariumsalzes stimmen mit den Angaben Beilsteins. Es krystallisirt in glänzenden Büscheln von Krystallnadeln. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, leichter in kochendem, sehr leicht in Alkohol. Es hat 4 Molecüle Krystallwasser nach Beilstein, was eine Analyse auch bestätigte. Ueber Schwefelsäure entweicht ein Theil des Krystallwassers.

Dies ist das Bariumsalz der α-Dichlorbenzoësäure Schmelzpunkt 201°; es hat die Formel $(C^6H^3Cl^2COO)^2Ba + 4$ aq. Die freie Säure 201° krysallisirt aus Wasser in sehr feinen, glänzenden Nadeln, ist in heissem Wasser leichter als in kaltem löslich, ebenso löst sie sich in Alkohol sehr leicht.

Die Mutterlauge vom auskrystallisirten Bariumsalz der α-Säure 201° schied bei weiterer Concentration krystallinische Kugelaggregate aus, welche in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt eine Säure ergaben, die den Schmelzpunkt 140—145° auch sublimirt 145° — zeigte. Es wurden diese Bariumsalze so lange fractionirt, krystallisirt bis die Schmelzpunkte der Säuren zwischen erster, zweiter und dritter Fraction constant wurden. Erst nach 50maligem Umkrystallisiren konnte mit genügender Sicherheit die Trennung zweier Salze festgestellt werden, von denen die eine Säure bei 156°, die andere bei 126,5° schmolz, hierbei gelang die Trennung ziemlich vollständig, so dass nur eine kleine Menge von Zwischenkrystallisationen übrig blieben, ungefähr 50 gr. Die Löslichkeit der zwei Salze ist in Wasser ziemlich gleich man wird desshalb ungleich schneller bei der Anwendung von Alkohol zum Ziele kommen.

Die eine der so erhalteuen Säuren krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln und sublimirt in schönen kleinen Blättchen und ist β-Dichlorbenzoësäure, Schmp. 156°.

Die dritte Dichlorbenzoësäure, welche in grösserer Menge als die vorige entsteht, ist kurz beschrieben von Aronheim und Dietrich [1]). Ihr Schmelzpunkt ist uncorr. 126,5° und kommt demjenigen der Säure, welche Beilstein und Kuhlberg [2]) bei der Oxydation des Aldehyds der α-Dichlorbenzoësäure 201° erhielten, ziemlich nahe

1) Berl. Ber. **8**, 1401.

2) Ann. Ch. Ph. **152**, 229.

— er ist dort bei 128° liegend angegeben. Das Bariumsalz krystallisirt besser aus Alkohol, als aus Wasser in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln. Es hat die Formel $(C^6H^3Cl^2COO)^2$ Ba + 3½ aq. 0,5677 gr. wasserfreies Salz lösen sich bei + 4° in 12,1335 gr. Wasser also 4,7%; 0,2608 gr. wasserfreies Salz lösen sich bei + 4° in 6,806 gr. abs. Alkohol also 3,8%.

Die Säure 126,5°, welche man γ-**Dichlorbenzoësäure** nennen dürfte, krystallisirt aus Alkohol besser als aus Wasser, in kleinen schönen Nadeln. Ist mit Wasserdämpfen flüchtig und sublimirt sehr schön bei niedriger Temperatur. Bei + 8° lösten sich 0,0226 gr. in 19,9922 gr. Wasser also 0,11%. Kaliumsalz $C^6H^3Cl^2COOK$ + 5 aq. Durch Fällung des Bariumsalzes mit neutr. K^2SO^4 bereitet, krystallisirt in prächtigen Nadeln aus wässriger Lösung. Es ist sehr löslich in Wasser. Ammoniumsalz, $C^6H^3Cl^2CO^2NH^4$ + 1 aq. Berechnete Menge schwefelsaures Ammon mit 10 gr. Bariumdichlorbenzoat versetzt, vom $BaSO^4$ filtrirt und zur Krystallisation vorbereitet, gab ein in feinen Nadeln sehr schön krystallisirendes Salz. Beim Kochen in Wasser zersetzt sich dasselbe theilweise in freie Säure und Ammoniak. Zinksalz, $(C^6H^3Cl^2COO)^2$ Zn + 1½ aq. Dieses Salz war nicht in deutlichen Krystallen zu gewinnen. Es zeigte sich an demselben eine interessante Erscheinung; kocht man nämlich eine conc. Lösung des Salzes, so scheidet sich dasselbe in der Hitze aus und löst sich beim Abkühlen wieder auf, ähnlich dem citronensauren Calcium. Das nämliche Verhalten wurde am Zinksalz der β-Säure beobachtet, aber nicht an demjenigen der α-Säure vom Schmp. 201°. Ueber Schwefelsäure im Vacuum ward die Lösung langsam verdunstet. Es schied sich dabei ein weisses, kryst. Pulver aus, welches im Exsicator über Chlorcalcium bis zum constant. Gewicht getrocknet und dann analysirt wurde. Kupfersalz ist ein blaues, unkrystallinisches Pulver, das äusserst schwer in kaltem und heissem Wasser löslich ist, ebenso in Alkohol. Um es zum Krystallisiren zu bringen, ward das Pulver mit Wasser in Röhren eingeschlossen und auf 200° erhitzt. Es trat Zersetzung ein. Das Kupfer schied sich deutlich als Oxydul ab, und beim Oeffnen des Rohres war der bekannte Geruch nach Carbolsäure bemerkbar, während Kohlensäure entwich. Die Reaction auf Phenol und Eisenchlorid zeigte in der That die charakteristische Violettfärbung. Nachdem der Röhreninhalt mit heissem Alkohol ausgezogen war, schieden sich Krystalle ab, welche in gelben Nadeln sublimirten und den Schmelzpunkt 86° hatten.

Das Chlorid, $C^6H^3Cl^2COCl$, ist eine wasserhelle, bei 244° unzersetzt siedende Flüssigkeit, übereinstimmend mit demjenigen der

α-Säure. Es wurde dargestellt durch Destillation des Bariumsalzes mit PCl^5.

Das Amid, $C^6H^3Cl^2CONH^2$, kryst. aus Alkohol und Wasser in sehr schönen weissen Nadeln Schmelzp. 166°. Es wurde durch Behandeln des Chlorides mit alkoh. Ammon dargestellt.

Stellen wir zum Schlusse die Hauptmerkmale der drei Säuren zusammen, so kommen wir zu folgendem Schema.

Säure.	Schmelzp.	Wassergehalt der Bariumsalze.	Zinksalz.	Schmelzpunkt der Amide.
α	201°	4 aq.	keine Abscheidung beim Kochen.	133°
β	156°	3 aq.	scheidet sich aus conc. Lösung beim Kochen ab u. löst sich beim Abkühlen wieder auf.	155°
γ	126,5°	3½ aq.		166°

Ueber Nitrirung der Benzoësäure theilt Leo Liebermann[1]) einige interessante Beobachtungen mit, welche geeignet scheinen Licht zu verbreiten über die unten citirten Angaben Fittica's bez. des gleichen Gegenstandes. Er findet, dass eine unvollständig nitrirte Benzoësäure Gemische liefert, welche bei 125° und 179° schmelzend, sich durch Krystallisation ihrer Bariumsalze zerlegen lassen. Man erhält dann stets als chemisch reine Stoffe die längst bekannten Nitrobenzoësäuren. L. L. stellt ferner die Schmelzpunkte von Gemischen isomerer Oxybenzoësäuren zusammen wie folgt:

Ein Gemisch gleich. Theile m- u. p-Oxybenzoësäure schmilzt bei 143—152°
» » » » m- u. o- » » » 126—130°
» » » » p- u. o- » » » 140—150°
» » » » m-, p-, o- » » » 120—130°.

E. Widnmann[2]) gibt folgende Zusammenstellung der Schmelzpunkte von Gemischen isomerer Nitrobenzoësäuren[3])).

1) Berl. Ber. **10,** 861; 1036, Wien. Ber. **75,** 463.

2) Berl. Ber. **10,** 1159.

3) Bei allen Fällen, wo zwei weiter auseinander liegende Temperaturen angegeben sind bezeichnen die niedrigen das anfangende Erweichen, die höchsten den Punkt völligen Schmelzens.

Mischungs-verhältniss.	o und m.	o und p.	m und p.
10 : 10	92 bis 98°	200°	165 bis 205°
10 : 5	125°	142 bis 190°	127 — 185°
10 : 1	140°	141°	130 — 155°
10 : 0,5	144°	145°	132 — 133°
10 : 0,2	146°	147°	134 — 135°
10 : 0,1	146°	145°	135 — 136°
0,1 : 10	132 bis 135°	233 bis 237°	236 — 238°
0,2 : 10	132 — 134°	228 — 235°	232 — 237°
0,5 : 10	132 — 140°	222 — 235°	215 — 234°
1 : 10	132 — 133°	200 — 225°	205 — 230°
5 : 10	112°	210 — 216°	195 — 208°.

Schliesslich bemerkt E. W., dass nicht nur Benzoësäure, sondern auch Nitrobenzoësäure mit Wasserdämpfen, wenn auch viel schwerer als Erstere flüchtig ist.

Ueber die relativen Mengen der drei Nitrobenzoësäuren, welche beim Nitriren der Benzoësäure nach Gerland's Methode entstehen machte Peter Griess[1]) eine Mittheilung. Aus 4000 Gr. Benzoësäure erhielt Er neben sehr viel m-Nitrosäure 347 Gr. (=17,4%) o-Nitro- und 35 Gr. (= 1,8%) p-Nitrobenzoësäure.

Nitrobenzoësäuren. F. Fittica[2]) gibt eine ausführliche Beschreibung seiner Untersuchungen über Nitrobenzoësäuren, von denen Er bereits in den Vorjahren das Wesentliche veröffentlicht hat. Er beschreibt zunächst die Darstellungsweise der vierten Nitrobenzoësäure[3]) ausführlich. Sie schmilzt bei 127°; ihr Bariumsalz krystallisirt mit 4 Mol. Wasser und ihr Aethyläther, aus Silbersalz und Aethyljodid unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung dargestellt, schmilzt bei 37°. Als physikalisch mit dieser Nitrobenzoësäure isomer betrachtet F. F. die durch Eintragen von 1 Thl. Benzoësäure in ein Gemisch von 2 Thln. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 und 2 Thln. conc. Schwefelsäure unter Vermeidung einer über 60° steigenden Temperatur erhaltene Nitrobenzoësäure vom Schmp. 136°, deren Bariumsalz ebenfalls 4 Mol. H^2O enthält und die denselben bei 37° schmelzenden Aethyläther liefert. Von der der Nitrobenzoësäure (Schmp. 127°) entsprechenden Amidosäure, deren Darstellung gleichfalls beschrieben wird[4]) und welche bei 160° schmilzt, hat Er das Bleisalz als amorphes, schweres Pulver, die Schwefelsäureverbindung, $(C^7H^7NO^2)^2H^2SO^4+H^2O$, als eine in kurzen, dicken, gelblichen, bei 235° schmelzenden Prismen krystallisirende Substanz, dann

1) Berl. Ber. **10,** 1870.
2) J. pr. Ch. **17,** 184.
3) S. auch Berl. Ber. **10,** 481.
4) S. auch Berl. Ber. **10,** 483.

das Zinndoppelsalz, dessen Schmelzpunkt Er jetzt als variabel bezeichnet, beschrieben. Zuletzt bespricht F. F. das dieser Nitrobenzoësäure entsprechende Aldehyd [1]). Die Ueberführung der vierten Nitrobenzoësäure in m-Nitrobenzoësäure kann leicht durch kaustische Alkalien, die der vierten Amidobenzoësäure in m-Amidobenzoësäure durch Ammoniak bewerkstelligt werden. Ferner werden die citronengelben Nitrobenzoësäuren beschrieben [2]). Die eine schmilzt bei 142°, ist in 309 Thln. Wasser bei 16° löslich und liefert ein citronengelbes Bariumsalz mit 4 Mol. Wasser, einen in gelben, bei 41° schmelzenden Prismen krystallisirenden Aether und eine bei 178° schmelzende Amidoverbindung, deren Sulfat farblos ist, bei 240° schmilzt und deren Bleisalz gelb und wasserfrei ist. Die zweite citronengelbe Säure schmilzt bei 128° löst, sich in 284,5 Thln. Wasser, ihr Bariumsalz ist gelb und enthält $4H^2O$; ihr, vorsichtig dargestellter, Aether schmilzt bei 38 bis 39° und die ihr entsprechende Amidoverbindung bei 170°. Eine dritte citronengelbe Säure schmilzt bei 135° und ist chemisch identisch mit der zweiten.

F. F. hat ferner die Aether der Azoverbindungen der drei bebannten Nitrobenzoësäuren noch einmal dargestellt um ihre Isomerie festzustellen. Der Aether der o-Azobensoësäure bildet hochrothe, bei 138 bis 139° schmelzende Nadeln, der der p-Azobenzoësäure röthlich gelbe, bei 88° schmelzende, dicke Prismen und der der m-Azobenzoësäure rothgelbe, bei 99° schmelzende Nadeln. Der Aether der aus der citronengelben Nitrobenzoësäure (Schmp. 142°) dargestellten Azobenzoësäure schmolz bei 102° und F. F. hält ihn daher für verschieden von dem Aether der m-Azobenzoësäure.

Ein Benzoë-nitrobenzoësäureäther entsteht [3]) auf folgende Weise: Benzoësäure (1 Mol.) wird in wasser- und alkoholfreiem Aether gelöst und die mit (1 Mol.) Aethylnitrat vermischte Lösung in concentrirte reine, nicht rauchende Schwefelsäure eingetröpfelt. Dabei soll die Temperatur nicht über 50° steigen ebensowenig wie bei dem nachherigen so langen Erwärmen bis die Masse nicht mehr krystallinisch erstarrt. Darauf giesst man in Wasser, hebt die aufschwimmende Aetherschicht ab, entfernt davon den Aether, wäscht die so gewonnene ölige oder halbfeste Masse mit kohlensaurem Natrium, trocknet das hinterbleibende Oel und destillirt es. Hierbei geht zuerst Benzoësäureäther (Schmp. 211°) über, dann folgen bei 250 bis 290° Destillate aus denen sich Nitrobenzoësäureäther (Schmp. 41°) absetzt, während durch nochmaliges fractionirtes Destilliren

1) S. auch Berl. Ber. **10,** 1630.
2) S. auch Berl. Ber. **10,** 485.
3) S. auch Berl. Ber. **10,** 486.

schliesslich ein Aether, $C^7H^5O^2C^2H^5 + C^7H^4(NO^2)O^2C^2H^5$, als bei 282 bis 285° siedende Flüssigkeit, von schwachem, etwas stechendem und durchaus nicht an Benzoësäure erinnerndem Geruch, erhalten wurde, der bei Verseifung Benzoë-nitrobenzoësäure lieferte. Diese schmilzt bei 136 bis 137°, erstarrt bei 130°, wird durch Einleiten von Wasserdampf nicht zersetzt, ist in 861,8 Thln. Wasser von 16° löslich und spaltet sich in heisser wässriger Lösung in Benzoësäure und die vierte Nitrobenzoësäure. Mit ihr gleichen Schmelz- und Erstarrungspunkt besitzt eine Benzoënitrobenzoësäure, welche sich von einer der citronengelben Nitrobenzoësäuren ableitet. Die vierte Nitrobenzoësäure bildet endlich auch mit ihrer Amidosäure eine molekulare Verbindung, die bei 156 bis 158° oder bei 158 bis 160° schmilzt, in 57,8 Thln. Wasser von 16° sich löst, ein Bleisalz liefert und durch Schwefelsäure in ihre Componenten zerlegt wird. Ebenso bildet die citronengelbe Nitrobenzoësäure (Schmp. 128°) mit ihrer Amidosäure eine Verbindung, die bei 158 bis 160° schmilzt, aber erst in 96,2 Thln. Wasser von 16° sich löst. F. F. betrachtet sie daher als isomerer mit der vorhergehenden Verbindung. Es existiren somit nach Fittica sechs chemisch isomere Nitrobenzoësäuren [1]).

H. Salkowski [2]) beschreibt folgende Salze:

1) benzoë-p-nitrobenzoësaures Strontium, $\left.\begin{matrix}(C^7H^5O^2)\\ [C^7H^4(NO^2)O]\end{matrix}\right\rangle Sr + H^2O$;

2) » » » Calcium, $\left.\begin{matrix}(C^7H^4O^2)\\ [C^7H^4(NO^2)O^2]\end{matrix}\right\rangle Ca + 3H^2O$;

3) benzoë-m-nitrobenzoësaures Calcium, $\left.\begin{matrix}[C^7H^5O^2]\\ [C^7H^5(NO^2)O^2]\end{matrix}\right\rangle Ca + 3H^2O$;

4) m-nitrobenzoësaures Strontium $[C^7H^4(NO^2)O^2]^2Sr + 4H^2O$;

5) saures-p-nitrobenzoësaures Barium, $\begin{pmatrix}C^7H^4(NO^2)O^2)Ba\\ C^7H^5(NO^2)O^2\end{pmatrix}$

Die aus 1) abgeschiedene Säure schmolz bei 192°; aus 2) bei 192 bis 210°; aus 3) bei 125 bis 135°.

Entgegen Behauptungen von Claus und von Fittica hatte Peter Griess schon früher [3]) die **o-Azobenzoësäure** als eine schön krystallisirende Verbindung beschrieben. Jetzt [4]) theilt Er über diese Substanz Ausführlicheres mit. Die Darstellung der o-Azobenzoësäure geschieht ebenso wie die der m- und p-Azobenzoësäure, nämlich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine möglichst concentrirte Lösung von o-Nitrobenzoësäure in starker Natronlauge. Nimmt man die Lösungen zu verdünnt, so findet unter Entwicklung von Ammoniak

---

1) S. auch Berl. Ber. **10,** 1133.
2) Berl. Ber. **10,** 1257.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 389.
4) Berl. Ber. **10,** 1868.

Rückbildung von Benzoësäure statt. Zweckmässig ist es ferner auch etwas mehr Natriumamalgam zu verwenden als der Theorie nach erfordert wird, weil sonst Oxyazobenzoësäure gebildet wird, deren Entfernung schwierig ist. Sollte bei einem solchen Ueberschuss von Natriumamalgam ein kleiner Theil von Azobenzoësäure zu Hydrazobenzoësäure reducirt werden, so ist diese letztere leicht wieder zu entfernen. Zu diesem Zweck verdünnt man die nach beendigter Reaction erhaltene tiefgelbe Auflösung mit Wasser und setzt dann Essigsäure im Ueberschuss zu, wodurch die vorhandene Hydrazobenzoësäure vollständig ausgefällt wird, nicht aber die Azobenzoësäure, da deren Salzlösungen, in Gegenwart von viel essigsaurem Natrium, wie es hier der Fall ist, durch Essigsäure keine Veränderung erleiden. Erst durch Salzsäure wird aus der zum Kochen erhitzten Lösung die Azobenzoësäure so gut wie vollständig gefällt, als ein aus kleinen Nädelchen bestehender eigelber Niederschlag. Um sie vollständig rein zu erhalten ist es in der Regel genügend die Azobenzoësäure von der Mutterlauge zu befreien und nach dem Pressen zwischen Fliesspapier einigemale, mit Anwendung von etwas Thierkohle aus kochendem Weingeist umzukrystallisiren. Die o-Azobenzoësäure ist schon in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich, sehr leicht in heissem, woraus sie beim Abkühlen in haarfeinen, dunkelgelben Nadeln anschiesst. Wasser löst sie selbst bei Siedhitze nur spurweise auf; etwas leichter ist sie in Aether löslich. Sie zeigt stark saure Reaction und ertheilt Wolle und Seide eine schwach gelbliche Farbe. Schmp. 237°, wobei theilweise Zersetzung zu einem rothbraunen Oel. Bei stärkerem Erhitzen verwandelt sie sich unter Bildung von nur wenig Kohle in einen bei 260° noch nicht schmelzendem in Blättchen sublimirenden Körper. Das Bariumsalz der o-Azobenzoësäure, $C^{14}H^8N^2O^4Ba$, aus Säure und Barythydrat, krystallisirt mit $9H^2O$ in goldgelben glänzenden Nadeln oder mit $7H^2O$ in honiggelben, grossen Prismen. Die Nadeln scheinen beim raschen, die Prismen beim langsamen Krystallisiren sich zu bilden. Beide Modificationen sind schon in kaltem Wasser leicht löslich, sehr leicht in heissem und fast unlöslich in Alkohol. Silbersalz bildet einen amorphen rothgelben Niederschlag.

Um **p-Amidobenzoësäure** darzustellen oxydirte A Michael[1]) p-Tolylsuccinimid oder p-Tolylphtalimid und zersetzte die entstehenden Säuren mit Alkalien. Das p-Tolylsuccinimid ist schon von Sell[2]) und in der letzten Zeit wieder von Taylor[3]) beschrieben worden. Man erhält es am besten durch Zusammenschmelzen von gleichen Ge-

---

1) Berl. Ber. **10**, 576.
2) Ann. Ch. Ph. **126**, 163.
3) Berl. Ber. **8**, 1225.

wichtstheilen festen Toluidins mit Bernsteinsäure in einer Retorte; nachdem die geschmolzene Masse, welche anfangs stark schäumt, ruhig kocht, wird schnell mittelst eines Vierbrenners überdestillirt. Einmal aus Wasser krystallisirt erhält man es im Zustande der Reinheit. Die Ausbeute ist eine sehr gute, etwa 90 pCt. der theoretischen. Die Oxydation dieses Körpers wurde zuerst mit der theoretischen Menge von Kaliumpermanganat (auf 1 Mol. Tolylsuccinimid 2 Mol. Kaliumpermanganat), in einer sehr verdünnten, heissen wässrigen Lösung versucht. Die Oxydation geht mit grosser Leichtigkeit vor sich. Beim Versetzen der von dem ausgeschiedenen Manganhyperoxyd filtrirten Flüssigkeit mit einer genügenden Menge Salzsäure scheidet sich ein reichlicher Niederschlag von einer Säure ab. Diese Säure zeigte selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt von 213°. Bei der Untersuchung dieser Säure ergab sich, dass dieselbe, mit concentrirter Salzsäure einige Zeit gekocht, nachdem der Ueberschuss letzterer vertrieben und mit Natronlauge, versetzt worden war, beim Kochen den charakteristischen Geruch des Toluidins zeigte. Es wird also ein Theil des Permanganats zur vollständigen Verbrennung der Substanz verbraucht und durch das entstehende Kaliumhydrat ist das Tolylsuccinimid unter Aufnahme von einem Molecül Wasser in die Tolylsuccinaminsäure übergeführt worden. Diese wird mit der erwarteten Säure gemengt beim Ansäueren mit Salzsäure gefällt. Durch einen besonderen Versuch wurde constatirt, dass sich das Tolylsuccinimid beim Kochen mit einer Lösung von Kaliumhydrat auf diese Weise verhält. Die Oxydation wurde nun mit 4 Mol. Kaliumpermanganat versucht. In der mittelst Salzsäure ausgefällten Säure konnte bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure und Natriumhydrat allerdings Toluidin nachgewiesen werden, die Menge ist aber immerhin nur eine sehr minimale. Mit 6 Mol. des Permanganats erhält man eine einheitliche, durch einmaliges Krystallisiren aus Wasser schon ganz reine Substanz. Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche zu der erwarteten Formel $C^{11}H^{11}NO^{5}$ führen. Die Säure stellt gelblich gefärbte Nadeln dar, die constant bei 225—226° (uncorr.) schmelzen. In kaltem Wasser wenig löslich, löst sie sich in viel heissem auf und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. In kaltem Alkohol ist sie ziemlich, in heissem sehr leicht löslich. Sie löst sich sehr leicht in Ammoniak, und beim Einengen der Lösung scheidet sich das selbst in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche Ammoniumsalz krystallinisch aus. Bariumchlorid fällt aus einer concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes einen weissen Niederschlag des Bariumsalzes, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt, schöne krystallinische Blättchen bildet. Versetzt man die Lösung des Ammoniumsalzes in einem Fall mit Bleinitrat und im andern mit Kupfer-

sulfat, so erhält man die in heissem Wasser löslichen Niederschläge des Blei- bezüglich Kupfersalzes. Das erstere besitzt eine weisse Farbe, während das letztere hellblau ist. Das Silbersalz erhält man auf gleiche Weise aus dem Ammoniumsalz und Silbernitrat als einen weissen flockigen Niederschlag. Die Säure hat folgende Strucktur-formel: $C^2H^4\langle{}^{CO_NH_C^6H^4_COOH}_{COOH}$ und dürfte Oxysuccinyl-p-amidobenzoësäure genannt werden. Eine dieser isomere Säure ist schon von Muretow[1]) durch Schmelzen von m-Amidobenzoësäure und Bernsteinsäure erhalten worden. Kocht man die aus dem Tolylsuccinimid gewonnene Säure einige Zeit mit schwach rauchender Salzsäure und vertreibt alsdann den grösseren Theil der letzteren so fällt beim Erkalten das in concentrirter Salzsäure ziemlich unlösliche Chlorhydrat der p-Amidobenzoësäure aus. Behandelt man dieses Salz mit Natriumcarbonat und säuert dann schwach mit Eisessig an, so erhält man die durch die Beobachtung ihres Schmelzpunktes und durch ihre übrigen Eigenschaften charakterisirte p-Amidobenzoësäure. Die Ausbeute an p-Amidobenzoësäure ist immerhin eine sehr vortheilhafte. Nimmt man zur Oxydation des Tolylsuccinimids 4 Mol. des Permanganats, und zur Darstellung der p-Amidobenzoësäure ist dieses Verhältniss zu empfehlen, so erhält man aus 10 Gr. des Tolylsuccinimids $3^1/_2$—4 Grm., also 50—60 pCt. der theoretischen Ausbeute an reiner p-Amidobenzoësäure. Die rohe Säure wie man sie beim Versetzen der von dem Manganhyperoxyd abfiltrirten Flüssigkeit mit Salzsäure erhält, kann gleich wie oben angegeben weiter behandelt werden. Um denselben Versuch in der Orthoreihe auszuführen, behandelte A. M. Bernsteinsäure mit dem flüssigen Toluidin des Handels wie schon früher angegeben. Es entstand o-Tolylsuccinimid. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser kann man es von der in Wasser viel unlöslicheren Para-Verbindung trennen. Es stellt eine in Wasser leicht lösliche, bei 75° schmelzende Verbindung dar, welche aus der wässrigen Lösung in Büscheln krystallisirt. Es wurde nun die mit Kaliumhydrat versetzte wässrige Lösung dieses Körpers mit Kaliumpermanganat zu oxydiren versucht, jedoch ohne Erfolg. Die Aehnlichkeit der Phtalsäure mit der Bernsteinsäure macht es wahrscheinlich, dass sich auch das p-Tolylphtalimid durch Oxydation in die entsprechende Säure werde überführen lassen. Das p-Tolylphtalimid erhält man analog dem p-Tolylsuccinimid durch Zusammenschmelzen und Destillation gleicher Molecüle von Phtalsäure und festem Toluidin. Man krystallisirt die fein gepulverte Substanz aus Alkohol. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche der Formel

1) Berl. Ber. **5**, 330.

$C^{15}H^{11}NO^2$ entsprechen. Das p-Tolylphtalimid ist in kaltem und heissem Wasser fast vollkommen unlöslich, ebenso in kaltem Alkohol, es löst sich dagegen in einem mehrfachen Volum heissem Alkohol, und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln aus. Es schmilzt bei 200° (uncorr.). Erhitzt man es vorsichtig, so sublimirt es in langen Nadeln. Zur Oxydation wendet man am besten 8 Mol. des Kaliumpermanganats an. Da die Verbindung in heissem Wasser nur wenig löslich ist, so geht die Oxydation sehr langsam vor sich. Man reinigt durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol. Die Structurformel dieser Säure ist $C^6H^4 \begin{cases} CO\text{-}NH\text{-}C^6H^4\text{-}COOH \\ COOH \end{cases}$; sie dürfte daher Oxyphtalyl-p-amidobenzoësäure genannt werden. Die Säure ist in Wasser, kaltem wie heissem, fast vollkommen unlöslich. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 275—277° (uncorr.). Die Salze sind denjenigen der entsprechenden Succinylsäure ähnlich. Das p-Tolylphtalimid liefert mit 4 Mol Kaliumpermanganat oxydirt und wie oben angegeben, weiter behandelt, auch eine gute Ausbeute von p-Amidobenzoësäure. Bei der Darstellung der p-Amidobenzoësäure ist aber das Toluylsuccinimid wegen seiner leichten Oxydationsfähigkeit vorzuziehen.

p-Amidobenzoësäure (deren Darstellung aus p-Nitrotoluol beschrieben wird), haben A. Michael und Thomas N. Norton [1]) mit einer zum Auflösen genügenden Quantität schwach rauchender Schwefelsäure (Volumgewicht 1.85) übergossen und in einem Kolben auf einem Oelbad 3—4 Stunden bei 170—190° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt in ziemlich viel Wasser aufgelöst und Bariumcarbonat bis zur alkalischen Reaction zugesetzt. Die Flüssigkeit wurde gekocht und abfiltrirt, wobei sich zeigte, dass der Rückstand von Bariumsulfat und Bariumcarbonat zur Entfernung der schwach rosenrothen Farbe wiederholt mit heissem Wasser behandelt werden musste. Das Filtrat wurde mit einer zur Fällung hinreichenden Menge Schwefelsäure versetzt und vom Bariumsulfat abfiltrirt. Beim Einengen der Flüssigkeit schieden sich Krystallschuppen aus, die verschiedene Nuancen von Gelb, Orange und Roth zeigten. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser wurde der Körper von einem aus kleinen rothen Krystallen bestehenden, noch nicht weiter untersuchten Nebenprodukt befreit. Er behält selbst nach der Behandlung mit Thierkohle eine schwach rosenrothe Farbe. Die Elementaranalyse der so erhaltenen, bei 110° getrockneten Substanz führt zur Formel $C^{14}H^{12}N^2SO^6$; diese Formel löst sich in

1) Berl. Ber. **10**, 580.

$$SO^2\left\langle\begin{matrix} C^6H^3\left\langle\begin{matrix}COOH\\NH^2\end{matrix}\right. \\ C^6H^3\left\langle\begin{matrix}NH^2\\COOH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

und die neue Verbindung muss daher als eine Diamidosulfobenziddicarbonsäure betrachtet werden, die nach der folgenden Gleichung entstanden ist:

$$2C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NH^2\\COOH\end{matrix}\right. + H^2SO^4 = 2H^2O + SO^2\left\langle\begin{matrix} C^6H^3\left\langle\begin{matrix}COOH\\NH^2\end{matrix}\right. \\ C^6H^3\left\langle\begin{matrix}NH^2\\COOH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Der Schmelzpunkt liegt über 350°. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und wird daraus beim Erkaltem in farrenkrautähnlichen, zu Büscheln gruppirten Krystallen erhalten. In Alkohol und Aether ist die Löslichkeit eine viel geringere als in Wasser und durch Zusatz von Alkohol zu der heissen, wässerigen Lösung der Säure, wird sie als ein weisser, flockiger Niederschlag gefällt. Schwefelkohlenstoff und Benzol lösen sie nur spurenweise auf. In Chloroform ist sie schwer löslich. Sie löst sich in Schwefelsäure leicht, unter Bildung einer Verbindung, die durch Zusatz von Alkohol gefällt wird und die in Wasser äusserst leicht löslich ist. Ob die so entstandene Verbindung ein schwefelsaures Salz des neuen Körpers ist, bleibt noch zu untersuchen. In concentrirter Salzsäure ist die neue Verbindung unlöslich, in kochender verdünnter Salzsäure schwer löslich, in warmer concentrirter Salpetersäure leicht löslich, aber nicht daraus mit Alkohol zu fällen. Die Verbindung zeigt auch die Eigenschaften einer Säure und löst sich leicht in Alkalien. Aus der neutralen Lösung krystallisirt das Ammoniumsalz in schönen Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Das Kaliumsalz wird in ähnlicher Weise in der Form von kleinen, fast farblosen Nadeln erhalten. Das Bleisalz, aus der wässerigen Lösung der Säure durch Bleinitrat gefällt, ist weiss und fast vollkommen unlöslich in Wasser. Das Bariumsalz ist sehr leicht löslich und eignet sich desshalb nicht zur Analyse. Das Silbersalz fällt man aus der Lösung des Ammoniumsalzes mittelst Silbernitrats in der Form kleiner weisser Blättchen, die in kaltem Wasser ziemlich unlöslich sind und am Licht nach und nach eine braune Farbe annehmen. Die Analyse dieses Salzes führt zu der Formel $C^{14}H^{10}Ag^2N^2SO^6$.

Um die der **Schwefelharnstoffbenzoësäure** von Merz und Weith [1]) entsprechende p-Verbindung darzustellen haben A. Michael und Thomas N. Norton [2]) Schwefelkohlenstoff auf p-Amidoben-

---

1) Berl. Ber. **3**, 812.

2) Berl. Ber. **10**, 583.

zoësäure einwirken lassen, jedoch ohne den gewünschten Erfolg zu erzielen.

Anhydrobenzoyldiamidobenzol gibt mit Jodamyl eine, braunrothe Tafeln vom Schmp. 111 bis 112° bildende Verbindung, welcher Hübner und Pichler[1]) die Formel

$$C^6H^4\begin{matrix} -N\equiv J^2 \\ \searrow N \end{matrix} \!\!\equiv C\text{–}C^6H^5 \quad \text{geben.}$$
$$J\text{–}N=(C^5H^{11})^2$$

Bleihydroxyd entfernt daraus das Jod und bildet eine Base, welche aus Alkohol in kleinen Blättern, vom Schmp. 90 bis 91° krystallisirt. Wird die Base aus Wasser krystallisirt so entstehen Nadeln oder Tafeln vom Schmp. 164°. Das Nitrat dieser Base, grosse, derbe Tafeln oder Nadeln scheint

$$C^6H^4\langle\begin{matrix} N \\ N \end{matrix}\rangle C\text{–}C^6H^5 \quad \text{zu sein.}$$
$$N\text{–}NO^2 + H^2O$$
$$\| $$
$$(C^5H^{11})^2$$

Wird bei der Darstellung der ersten Verbindung Jod zugesetzt, so entsteht eine schwarze, krystallisirende Verbindung $[C^{13}H^9N^2 C^5H^{11} + 4J]$ und aus Anhydrobenzoyldiamidobenzol mit Jodäthyl eine Verbindung $[C^{13}H^9N^2C^2H^5 + C^2H^5J + J^2]$.

Von Brückner, Heinemann, Plate, Stoddard und Fricke[2]) sind folgende Anhydrobasen dargestellt worden: Anhydrotoluyldiamidobenzol, $C^6H^4\langle\begin{matrix} NH \\ N \end{matrix}\rangle C\text{–}C^6H^4\text{–}CH^3$. Schmp. 268°, woraus die Säure $C^6H^4\langle\begin{matrix} NH \\ N \end{matrix}\rangle C\text{–}C^6H^4\text{–}COOH$, entsteht. Anhydrotoluyldiamidotoluol

$$C^6H^3\begin{matrix} \text{–}CH^3 \\ \text{–}N \\ \text{–}NH \end{matrix}\rangle C\text{–}C^6H^3\text{–}CH^3 \quad \text{oder} \quad C^6H^3\begin{matrix} \text{–}CH^3 \\ \text{–}NH \\ \text{–}N \end{matrix}\rangle C\text{–}C^6H^3\text{–}CH^3.$$

Anhydrotoluyldiamidoxylol, $C^6H^2(CH^3)^2\langle\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}\rangle C\text{–}C^6H^4\text{–}CH^3$.

Aus Benzanilid und Bernsteinsäurechlorid haben Hübner und Frerichs[3]) eine Base $C^{42}H^{36}N^4$, aus Acetanilid und Bernsteinsäurechlorid eine Base $C^{29}H^{28}N^4$ erhalten.

Wiesinger und Vollbrecht[4]) haben aus m-Diazoimidobenzoësäure und SO^2 erhalten m-Sulfobenzoësaure; ebenso konnte p-Sulfobenzoësäure dargestellt werden.

m-Carboxylphenyl-azo-m-dimethylamidophenyl (m-Azocarbo-

---

1) Berl. Ber. **10**, 1720.
2) Berl. Ber. **10**, 1712.
3) Berl. Ber. **10**, 1720; 2165.
4) Berl. Ber. **10**, 1715.

xylbenzol - m - dimethylamidocarboxylphenyl), $C^6H^4(COOH)_N=N_C^6H^3[N(CH^3)^2]COOH$, aus m-Diazobenzoësäure und m-Dimethylamidobenzoësäure, braunrother, nach und nach krystallinisch werdender Niederschlag. (Peter Griess[1]).

Phenyl-azo-diäthylamidocarboxylphenyl (Azobenzol-diäthylamidocarboxylbenzol), $C^6H^5_N=N_C^6H^3[N(C^2H^5)^2]COOH$ bildet sich nach P. Griess in theoretischer[2]) Menge beim Vermischen einer concentrirten wässrigen Lösung von 1 Mol. Diazobenzolnitrat mit einer kalt gesättigten Lösung von 1 Mol. m-Diäthylamidobenzoësäure. Aus der sich sofort tief roth färbenden Mischung setzen sich alsbald Krystalle der neuen Verbindung ab, die in kaltem Alkohol, Aether und Wasser sehr wenig, in heissem Alkohol leicht löslich ist, aus dem sie in rubinrothen, rhombischen oder sechsseitigen Blättchen mit violettem Flächenschmimmer krystallisirt. Schmp. 125°, bei höherer Temperatur Verpuffung. Basen gegenüber verhält sich diese Azoamidoverbindung als Säure, während sie von verdünnten Mineralsäuren in der Wärme mit tiefblutrother Farbe gelöst wird. Auf Wasserzusatz zu der sauren Lösung scheidet sich die unveränderte Diazoverbindung wieder aus. Bariumsalz, $(C^{17}H^{18}N^3O^2)^2Ba$, rothgelbe, kurze Nadeln. Sibersalz, $C^{17}H^{18}N^3O^2Ag$ blutrother, kaum krystallinischer Niederschlag. Durch Reductionsmittel wie Sn und HCl oder $(NH^4)^2S$ tritt Spaltung nach folgender Gleichung ein: $C^6H^5N=N_C^6H^3[N(C^2H^5)^2]COOH + 2H^2 = C^6H^5NH^2 + C^6H^3\begin{cases}COOH\,(1)\\N(C^2H^5)^2\,(3)\\NH^2\end{cases}$. Phenylazodimethylamidocarboxylphenyl (Azobenzol-dimethylamidocarboxylbenzol), $C^6H^5_N=N_C^6H^3[N(CH^3)^2]COOH$, einbasische Säure, die durch Einwirkung von Diazobenzol auf m-Dimethylamidobenzoësäure entsteht und in »dunkel blutrothen« Nadeln krystallisirt. Carboxylphenylazodimethylamidophenyl (Azocarboxylbenzol-dimethylamidobenzol, $C^6H^4(COOH)N=N_C^6H^4N(CH^3)^2$, aus m-Diazobenzoësäure und Dimethylanilin. Krystallisirt aus Alkohol in gelbrothen Warzen.

m-Nitrobenzacetylsäure nennt Leo Liebermann[3]) eine Säure, welche Er durch Einwirkung von Acetylchlorid auf m-nitrobenzoësaures Silber erhalten hat. Das Silbersalz (1 Mol.) wird in überschüssiges Acetylchlorid (mehr als 1 Mol.) eingetragen und hierauf wird die ganze Masse in Wasser gegossen, vom sich ausscheidenden Chlorsilber abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingedampft, wo-

1) Berl. Ber. **10**, 525.
2) Berl. Ber. **10**, 525.
3) Berl. Ber. **10**, 861; Wien. Ber. 75, II. 463.

bei man eine schöne Krystallisation von langen, spiessförmigen Prismen des quadratischen Systems erhält. Die Substanz hat die Formel $C^9H^7NO^5$; sie schmilzt bei 130 bis 132°; ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, weniger in kaltem; die wässrige Lösung reagirt intensiv sauer. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt sich die Substanz unter Entwicklung eines Geruchs nach Bittermandelöl und Bildung einer krystallinischen Substanz. Beim raschen Erhitzen explodirt die Verbindung. Das Sättigungsvermögen weist auf Monobasicität hin, ebenso die Zusammensetzung eines Bleisalzes, welches durch Schütteln der kalten wässrigen Lösung der Säure mit Bleioxyd erhalten wird. Dasselbe ist $(C^9H^6NO^5)^2Pb + 2H^2O$ und krystallisirt in dünnen nadelförmigen Prismen. Andere Salze (Ba, Ag) scheinen sich leicht zu zersetzen.

Bei der Reduction der m-Nitrobenzacetylsäure mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung entstand m-Amidobenzacetylsäure, $C^9H^9NO^3$. Diese Säure ist ziemlich leicht löslich in Wasser und scheint nicht unzersetzt zu schmelzen; es bildet sich nämlich ein krystallinisches Sublimat, während der rückständige Theil bei 166° schmilzt, also wahrscheinlich m-Amidobenzoësäure ist.

L. L. gibt der m-Amidobenzacetylsäure die Formel

$$C^6H^4\Big\langle{CO\text{-}CH^2COOH \atop NO^2}$$

und leitet daraus für die m-Amidobenzacetylsäure die Formel

$$C^6H^4\Big\langle{CO\text{-}CH^2COOH \atop NH^2} \quad \text{ab.}$$

Chlortoluylsäure, $C^6H^3Cl\Big\langle{CH^3 \atop COOH}$, vom Schmp. 194—195° bildet sich nach E. v. Gerichten [1]) bei der Oxydation des Chlorcymols (s. d.) aus Cymol und Chlor mit Jod. Grosse Blätter. Bariumsalz, $+4H^2O$, krystallisirt aus heissgesättigten Lösungen beim Erkalten in schönen Nadeln. Caliumsalz, $+3H^2O$, warzenförmige Krystalldrusen.

p-Bromalphatoluylsäure, $C^6H^4BrCH^2\text{-}COOH$, wird durch Erhitzen des p-Brombenzylcyanids (s. d.) mit HCl im zugeschmolzenen Rohre auf 100° bereitet (C. Loring Jackson und Woodbery Lowery [2])). Lange, weisse, glänzende Nadeln. Schmp. 115°·5. Wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser löslich. In Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Sie treibt SO^2 langsam aus ihren Salzen aus und wird durch Kaliumdichronat und verdünnte SO^4H^2 zu p-Brombenzoësäure oxydirt. p-bromalphatoluylsaures Ammonium lange, weisse etwas

1) Berl. Ber. **10**, 1299. 2) Berl. Ber. **10**, 1210.

gebogene Nadeln. Leicht löslich in Wasser. p-Bromalphatoluylsaures Silber, in Wasser, selbst in siedendem fast unlöslich, leicht löslich in verdünnter NO^3H. p-Bromalpha-toluylsaures Kupfer amorph, in Wasser unlöslich. p-Bromalphatoluylsaures Calcium krystallisirt aus Wasser in Warzen. Das Ammonsalz gibt mit Quecksilberoxyd-, Quecksilberoxydul- und Bleisalzen weisse, mit Eisenoxydsalzen gelbe Niederschläge. Thonerde, Chromoxyd-, Zinkoxyd-, Kobaltoxydul- Nickeloxydul- und Bittererdesalze bringen in seiner Lösung keine Niederschläge hervor. Radziszewsky [1]) hat früher gleichfalls eine p-Bromalphatoluylsäure aus Alphatoluylsäure mit Brom erhalten, die einmal den Schmp. 76° dann 99° zeigte, also noch mit o-Bromalphatoluylsäure verunreinigt gewesen sein muss.

Bromnitrophenylessigsäuren. Durch Nitriren von p-Bromphenylessigsäure hat Radziszewski [2]) früher nur eine bei 130° schmelzende Nitrobromphenylessigsäure erhalten. P. Philipps Bedson [3]) zeigt nun, dass hierbei drei isomere Nitrombromverbindungen entstehen, dass also die p-Bromphenylessigsäure selbst keine einheitliche Verbindung sei. Die Säuren wurden getrennt indem das rohe Nitrirungsproduct in einem heissen Gemisch von 2 Raumtheilen Alkohol und 1 Raumtheil Wasser gelöst wurde; beim Erkalten schied sich zuerst die eine bei 167 bis 169° schmelzende Säure aus; die Mutterlaugen wurden abgedampft und eines Theils mit Chloroform extrahirt, wobei eine Krystallmasse erhalten wurde, welche in ihrem Aussehen verschieden war sowohl von der bei 167 bis 169° schmelzenden Säure als auch von einer mit Hülfe ihres Bariumsalzes aus der erwähnten Mutterlauge rein gewonnenen, bei 114° schmelzenden Säure. Die bei 167 bis 169° schmelzende Bromnitrophenylessigsäure, $C^6H^3Br(NO^2)_CH^2_COOH$, ist fast unlöslich in kaltem und schwer löslich in heissem Wasser und krystallisirt aus heissem Wasser in beinahe farblosen, verzweigten Nadeln; durch Oxydation wird sie ganz zerstört, resp. verbrannt; ihr Bariumsalz ist leicht löslich. P. P. B. betrachtet sie als p-Brom-o-nitrophenylessigsäure. Die bei 114° schmelzende Säure ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt aus Wasser in abgeplatteten, perlmutterglänzenden, schwach grüngelb gefärbten Nadeln. Sie bildet ein schwer lösliches Bariumsalz und liefert bei der Oxydation durch Chromsäuremischung die von Hübner, Ohly und Philipp [4]) dargestellte Bromnitrobenzoësäure. P. P. B. betrachtet sie daher als p-Brom-m-nitrophenylessigsäure. Werden diese drei Säuren

---

1) Berl. Ber. **2**, 207.
2) Berl. Ber. **2**, 207.
3) Berl. Ber. **10**, 530; 1657.
4) Ann. Ch. Ph. **143**, 248.

mittelst Zinn und Salzsäure reducirt so lassen sich folgende Verbindungen erhalten: Aus bei 114° schmelzender Bromnitrophenylessigsäure die p-Brom-m-amidophenylessigsäure, $C^6H^3Br(NH^2)_CH^2_COOH$, welche in weissen, an der Luft sich langsam rothfärbenden, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, welche in heissem Wasser, Alkohol und Chloroform ziemlich, in Aether aber schwer löslich sind. Ihr Chlorhydrat, $C^8H^8BrNO^2HCl + H^2O$, krystallisirt in weissen, an der Luft sich rothfärbenden, rosettenförmig gruppirten Nadeln. Zinnchlorürdoppelsalz ist krystallinisch und in Wasser leicht löslich. Aus bei 167 bis 169° schmelzender Bromnitrophenylessigsäure entsteht die p-Brom-o-amidophenylessigsäure, $C^6H^3BrNH^2_CH^2_COOH$, welche aus dem Chlorhydrat durch Behandeln mit Ammoniak und Essigsäure gewonnen, weisse, flache, prismatische Nadeln bildet, die sich an der Luft schnell roth färben, und bei 167° unter Zersetzung schmelzen. Beim Erhitzen dieser Säure zwischen 166 und 176° resultirt ein nicht sublimirendes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Product, welches auch durch Einwirkung von PCl^3 auf die Lösung der Säure in Benzol jedoch in nicht analysirbarem Zustand erhalten wurde. Das Chlorhydrat der p-Brom-o-amidophenylessigsäure, $C^8H^8BrNO^2HCl + H^2O$, krystallisirt in langen, weissen, sich an der Luft rothfärbenden Nadeln; leichter löslich als das Chlorhydrat der isomeren Säure. Die dritte Bromnitrophenylessigsäure liefert ein Amidoproduct, das in braun gefärbten Blättchen krystallisirt und bei 186° schmilzt.

Ueber die Oxydation der **Sulfosäuren des m-Xylols** berichten M. W. Iles und Ira Remsen[1]). Zunächst constatiren Verfasser, dass aus dem gewöhnlichen Xylol (Mischung von m- und p-Xylol) wenigstens drei gut charackterisirte Sulfamide erhalten werden können, wahrscheinlich sogar noch ein viertes. Das der Hauptmenge nach entstehende ist das schon von O. Jacobsen[2]) beobachtete, bei 132° schmelzende und ein anderes das ebenfalls von O. J. schon beschriebene Sulfamid, dessen Schmelzpunkt nach O. J. bei 102°, nach M. W. J. und J. R. bei 110° liegt. Das dritte Sulfamid krystallisirt nicht so schön wie die beiden ersten, sondern bildet bei ca. 143° schmelzende Warzen. Vrff. betrachten sie als einen Abkömmling von p-Xylol, dessen Derivate überhaupt weniger leicht und gut krystallisiren als die des m-Xylols. Das Sulfamid, Schmp. 132° wurde bei Oxydation mit Chromsäuregemisch nun ganz verbrannt. Sulfamid, Schmp. 110° gab eine einbasische Säure, die Sulfamin-m-toluylsäure, $C^6H^3{<}\begin{smallmatrix}CH^3\\SO^2NH^2\\COOH\end{smallmatrix}$. Das Sulfamid wurde längere Zeit (drei Tage) mit

1) Berl. Ber. **10**, 1042.

2) Ann. Ch. **184**, 179.

Chromsäuremischung gekocht, bis das Oel des geschmolzenen Sulfamids vollständig verschwunden war. Nach dem Abkühlen, Verdünnen und Filtriren blieb dann ein weisses krystallinisches Product auf dem Filter, welches nach einmaligem Umkrystallisiren völlig rein war. Es schmolz bei 235°, löste sich leicht in Natriumcarbonat und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder krystallinisch gefällt; ziemlich leicht löslich in heissem, schwierig in kaltem Wasser; setzt sich aus wässriger Lösung in eigenthümlichen, dicken, zugespitzten, prismatischen Krystallen ab. Bariumsalz, $[C^6H^3(SO^2NH^2)(CH^3)COO]^2Ba$, bildet feine, seideartige, leicht lösliche Nadeln. Vrff. sind geneigt, der Sulfamin-m-toluylsäure folgende Formel zu geben:

SO^2NH^2

CH^3

(Benzolring)

$COOH$,

Bezüglich der Begründung dieser Formel sei auf die Abhandlung verwiesen.

Hydrozimmtsäurebenzyläther haben M. Conrad und W. R. Hodgkinson [1]) erhalten, als sie 12 Gr. Natrium in dünnen Scheiben geschnitten in 300 Gr. reines Benzylacetat eintrugen und bis zum völligen Verschwinden des Natriums erwärmten. Während bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig Einwirkung zu bemerken war, trat dieselbe bei 120° sehr stürmisch auf und war von Wasserstoffentwicklung begleitet. Nach beendigter Reaction wurde die ganze Masse in Wasser gegossen, wobei sich der entstandene Aether als leichteres Oel auf der wässrigen Salzlösung oben aufschwimmend ansammelte; diese wurde abgenommen und die Salzlösung so lange mit Aether geschüttelt, als derselbe noch von dem Oele daraus aufnehmen konnte; sodann wurde das Oel destillirt, wobei zuerst unverändertes Benzylacetat und dann über 300° ohne Zersetzung siedend der Hydrozimmtsäurebenzyläther überging. Durch Verseifen des Aethers wurden hydrozimmtsaure Salze dargestellt. Die Vrff. nehmen an, dass die Bildung des Aethers nach folgender Gleichung verlaufen sei.

$$2CH^3{-}COO{-}CH^2{-}C^6H^5 + Na = CH^3{-}COONa + H + C^6H^5{-}CH^2{-}CH^2{-}COOC^6H^5.$$

Aus Buttersäurebenzyläther, einer bei 235° siedenden, angenehm riechenden Flüssigkeit, und Natrium haben M. C. und W. R. H. den unter 120 Mm. Druck bei 240 bis 250° siedenden, flüssigen Phenylvaleriansäurebenzyläther erhalten.

---

1) Berl. Ber. **10**, 254.

Brom- und Jodhydrozimmtsäure [1]) werden nach Beobachtungen von F. Binder [2]) beim Kochen mit Wasser in Zimmtsäure und Phenylmilchsäure zersetzt. Mit Na^2CO^3 geben sie aber schon in der Kälte Styrol.

Theodor Göring [3]) beschreibt eine **p-Bromsulfophenylpropionsäure.** Zuerst schildert Er ausführlich das Verhalten der Hydrozimmtsäure gegen Brom, sodann die Darstellung der p-Bromphenylpropionsäure zulelzt die Einwirkung der Schwefelsäure auf p-Bromphenylpropionsäure, wobei Er neben der p-Bromsulfophenylpropionsäure noch zwei andere Körper, die Er als B und C bezeichnet erhielt. Wir entnehmen der Abhandlung das Nachfolgende:

Darstellung der p-Bromphenylpropionsäure. — Die Phenylpropionsäure (nicht mehr als 30 Grm. zu einem Processe) wurde gepulvert auf dem Boden eines langhalsigen Rundkolbens ausgebreitet; dann das berechnete Quantum Brom mit einem Ueberschusse von 2—3 Grm. auf ein Mal zugesetzt und umgeschüttelt, wobei sich die Masse mässig erwärmt und flüssig wird. Die Entwickelung von Bromwasserstoff beginnt sofort, und der Kolbeninhalt erstarrt bald wieder. Man bedeckt den Kolben einfach mit einem Uhrglase und überlässt die Masse etwa 12 Stunden sich selbst. Dann wird von Zeit zu Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, um die Reaction zu beschleunigen. Wenn der Process beendet, d. h. das Brom absorbirt ist, vertreibt man die Bromwasserstoffsäure durch einen Luftstrom. Die Masse, die dann auf dem Wasserbade weich wird oder schmilzt, übergiesst man mit siedendem Wasser, setzt etwas schweflige Säure zu und erwärmt unter häufigem Schütteln so lange, bis vollkommene Entfärbung eintritt.

Die entfärbte Masse wurde in eine Schale gegossen, nach dem Erkalten von der Mutterlauge getrennt, in einem Mörser fein zerrieben und so lange auf einem Saugtrichter mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Reaction mehr auf Schwefelsäure gab. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz wird dann mit der 3—4fachen Menge Schwefelkohlenstoff ca. $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler erhitzt, wobei sie theils gelöst, theils fein suspendirt ist, dann rasch unter Schütteln abgekühlt. Das Rohproduct schmolz gewöhnlich bei 70 bis 100° und ergab nach der Reinigung ca. ein Drittel seines Gewichtes an reiner p-Bromphenylpropionsäure. Die trockne mehlförmige p-Bromphenylpropionsäure wird in die (in einem Becherglase befindliche) dreifache Menge Nordhäuser Schwefelsäure unter beständigem Rühren mit dem Thermometer eingetragen. Nach kurzem Erwärmen auf

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 297.
2) Berl. Ber. **10**, 518.
3) C.Bl. 1877, 793; 808.

gegen 60° und zwölfstündigem Stehenlassen giesst man die dicke schwerflüssige Masse unter Rühren und Abkühlen in die doppelte Menge kalten Wassers und fügt noch so lange Wasser hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Dann trennt man die Lauge von dem Niederschlage durch Absaugen und bringt letzteren in eine Retorte, die mit einem kurzen Kühler mit weitem Kühlrohre verbunden ist, welchem man eine starke Neigung geben muss, um das beständige Zukrystallisiren des Rohres zu vermeiden. Aus dieser Retorte wird nun mittels Wasserdämpfen der Körper B destillirt. Wenn nichts mehr übergeht, bringt man auch das Filtrat in die Retorte und regulirt den Wasserdampfzutritt dergestalt, dass die Flüssigkeit eingeengt wird. Es geht dann aus der Lauge noch eine ziemliche Quantität B über. Man destillirt so lange, bis nur noch Wasser übergeht, muss sich aber hüten, den Retorteninhalt zu sehr (unter das dritte Hydrat der Schwefelsäure) zu concentriren, da sonst die Masse plötzlich braun wird und schäumt. Im Destillate hat man dann die gesammte Menge des gebildeten Körpers B; in der Retorte sämmtliche Säure A in schwefelsaurer Lösung. Diese muss bei vorsichtiger Destillation hellgelb bleiben und ist von dem darin enthaltenen Körper C trüb. Den Retorteninhalt filtrirt man theils durch Glaswolle und dampft dann das Filtrat auf dem Wasserbade ein, so weit es geht. Nach 12 Stunden hat man ein starkes Krystallisat, welches man durch Absaugen möglichst von der Mutterlauge trennt. Was sich aus dieser später noch ausscheidet, ebenso wie das, was gelöst bleibt, ist nur unwesentlich und verlohnt kaum die weitere Verarbeitung. Die gut abgesaugte Säure wird in Wasser gelöst, zu der Lösung so lange kohlensaurer Baryt zugefügt, bis eine herausgenommene Probe schwache Bariumreaction zeigt; der Ueberschuss von Baryt sodann vorsichtig mit Schwefelsäure entfernt. Die filtrirte Lösung wird eingeengt und über Schwefelsäure weiter verdunstet. Nach einigen Tagen oder Wochen (je nach der Concentration und Temperatur) erhält man dann die reine Säure in schönen Krystallen. Wenn man zu weit concentrirt, so erstarrt die ganze Masse sofort beim Erkalten zu einem strahligen Krystallisate, welches eine, weniger Krystallwasser enthaltende Modification zu sein scheint; denn bringt man dasselbe mit wenig Wasser in Berührung, so werden die klaren Krystalle matt und in dem Producte lassen sich unter der Loupe die rhombischen Tafeln erkennen. Durch Umkrystallisiren erhält man die Säure in wasserhellem Zustande. 30 Grm. p-Bromphenylpropionsäure gaben 30,8 Grm. krystallinische Sulfosäure. — Die p-Bromsulfophenylpropionsäure krystallisirt in vollkommen luftbeständigen rhombischen Tafeln, zuweilen über 1 Ctmr lang und bis 0,3 Cmtr. dick; manchmal zeigen diese Krystalle auch eine mehr prismatische Form, wiewohl sie sich unter an-

scheinend denselben Bedingungen gebildet haben. Die Krystallform ist nach K. Haushofer rhombisch; Axenverhältniss a:b:c = 1,3013:1:0,7831. Die Säure verlor bei monatelangem Stehen über Schwefelsäure ca. 10 p. c. ihres Gewichtes, welches etwa 2 Molekülen Krystallwasser entspricht. Bei dem Versuche, das Wasser bei höherer Temperatur weiter auszutreiben, färbte sich die Substanz braun, und es zeigte sich, dass Rückbildung von Bromphenylpropionsäure Statt gefunden hatte. Das neutrale Bariumsalz (dargestellt durch Sättigen der freien Säure mit Ba) setzt sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade in Krusten ab, welche in trocknem Zustande eine blätterige weiche Masse darstellen. Unter dem Mikroskope zeigt es verfilzte Nadeln. Das Salz löst sich schwer, bei sehr langem Kochen in viel Wasser, und krystallisirt aus dieser Lösung selbst nach monatelangem Stehen nicht aus. Das saure Bariumsalz (dargestellt aus der Lösung des vorigen, vermischt mit der äquivalenten Menge freier Säure) krystallisirt aus conc. Lösung in schönen scharfen Krystallen des klinorhombischen Systems, welche an der Luft rasch milchweiss werden, indem sie Krystallwasser abgeben. Die Krystallform ist nach Haushofer klinorhombisch: Axenverhältniss a:b:c = 0,4941:1:0,5965. Das neutrale Calciumsalz $C^9H^7CaBrSO^5 + 3H^2O$ (dargestellt durch Sättigen der freien Säure mit $CaCO^3$) setzt sich wie das Bariumsalz beim Eindampfeu in Krusten ab, ist aber leichter löslich als letzteres. An der Luft getrocknet bildet es ein hartes Pulver, worin man unter dem Mikroskope feine Nadeln unterscheiden hann. Das saure Calcinmsalz (analog dem sauren Bariumsalze dargestellt) krystallisirt schön aus conc. Lösung. Die Krystalle sind an der Luft unveränderlich und in Alkohol löslich. Sie enthalten 8 Mol. Krystallwasser, wovon 7 Mol. bei 100° fortgehen. Krystallform klinorhombisch; Axenverhältniss a : b : c = 0,7962:1:0,9774. Das neutrale Natriumsalz ist das einzige von den Salzen dieser Säure, welches hygroskopisch ist. Es krystallisirt in schimmelpilzartig gruppirten Nadeln, welche in kurzer Zeit an der Luft zerfliessen. Das saure Natriumsalz krystallisirt in warzenförmigen Aggregaten, nnter dem Mikroskope unregelmässige abgestumpfte Nadeln oder Säulen, welche sich an der Luft nicht zu verändern scheinen, es löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser; auch leicht in heissem Alkohol, aus welchem es nur langsam wieder krystallisirt. Das Salz enthält 3 Mol. Krystallwasser, wovon es bei 100° 2 Mol. verliert. Das neutrale Kaliumsalz krystallisirt nur schwer. Auf dem Wasserbade zu einem Syrup concentrirt und über Schwefelsäure gestellt, bilden sich runde, weisse Tupfen, bestehend aus concentrisch gruppirten strahlenförmigen Krystallen, welche unter dem Mikroskope als verwirrte Nadeln erscheinen.

Das Salz bildet eine seifige Masse, die von einem Tropfen Wasser sofort gelöst wird. Es löst sich auch leicht in heissem Weingeiste, und scheidet sich daraus beim Erkalten flockig ab. Das saure Kaliumsalz krystallisirt gut in seideglänzenden Nadeln, die sich unter dem Mikroskope als rhombische Prismen präsentiren; es ist in Wasser leicht löslich, aber in Weingeist so schwer, dass in der conc. Lösung durch starken Alkohol eine Trübung entsteht. Eine Lösung der freien Säure mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, wird auf dem Wasserbade bald wieder sauer. Beim Erkalten erhält man dann das saure Ammoniumsalz in schönen Nadeln krystallisirt. Das neutrale Kupfersalz (dargestellt aus dem Bariumsalze mittelst $CuSO^4$) krystallisirt nicht freiwillig; es setzt sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade in Krusten ab. Unter dem Mikroskope zeigt es platte Nadeln, anscheinend rhombisch. Das neutrale Silbersalz verhält sich hinsichtlich der Krystallisation ebenso; unter dem Mikroskope zeigt es unregelmässige Nadeln. Das neutrale Zinksalz ist weder auf dem Wasserbade, noch über Schwefels. zum Krystallisiren zu bringen, sondern erstarrt zu einer gummiartigen Masse, aus welcher nach mehreren Tagen an der Luft Tupfen von concentrischen Krystallaggregaten entstehen (wie bei dem neutralen Kalisalz und bei dem p-sulfophenylpropionsauren Zink). Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das Bleisalz wurde dargestellt durch Sättigen einer sehr dünnen Lösung der Säure mit kohlensaurem Blei. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade scheiden sich Krusten ab, welche sich in dem ursprünglichen Quantum Wasser auch bei langem Kochen nicht wieder lösen. Filtrirt man dann die Lösung von dem sandigen Niederschlage ab, so scheiden sich aus dem Filtrate beim Erkalten glänzende Krystalle aus, von ca. 1 Mmtr. Durchmesser (welche aber wegen stark gekrümmter Flächen nicht messbar waren). Dieselben Krystalle entstehen, wenn man den sandigen Niederschlag in freier Säure auflöst und die Lösung etwas concentrirt.

Für die p-Bromsulfophenylpropionsäure hält Th. G. folgende Formel für wahrscheinlich:

Br

(Benzolring) SO^3H ,

CH^2–CH^2–COOH

da Natriumamalgam daraus eine Sulfophenylpropionsäure erzeugte, welche beim Schmelzen mit Kalihydrat m-Oxybenzoësäure liefert. Die Untersuchung des Körpers B ergab kein definitives Resultat. Derselbe löst sich leicht in Aether, ist nicht

sauer, gibt mit ammoniakalischer Silberlösung Silberspiegel; er lässt sich sublimiren und bildet dann sehr dünne, rhombische Blättchen. Aus Alkohol oder Schwefelkohlenstoff krystallisirt er in langen Spiessen, aus Aceton in grossen messbaren Krystallen des rhombischen Systems. Th. G. vermuthet darin das Aldehyd der p-Bromphenylpropionsäure.

p-Sulfaminmesitylensäure, $C^6H^2\begin{cases}(CH^3)^2\\SO^2NH^2\\COOH\end{cases}$, haben L. B. Hall und Ira Remsen[1]) durch Oxydation des Mesitylensulfamids erhalten. Mesitylensulfosäure wurde durch Behandlung von reinem Mesitylen mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Das Natriumsalz wurde dann mit dem gleichen Gewicht Phosphorchlorid gemischt und das entstandene Chlorid mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak übergossen. Das Sulfamid wurde einige Male aus Wasser krystallisirt und war dann rein. Für den Oxydationsversuch wurden 2 Gr. Amid, 14 Gr. saures chromsaures Kalium und 20 Gr. Schwefelsäure mit 3 Volumen Wasser verdünnt genommen. Beim Kochen löste sich das Amid allmählig auf, indem das Oxydationsgemisch seine Farbe veränderte. Nach fünfstündigem Kochen hatte sich eine krystallinische Verbindung, die neue Säure, in kleiner Menge ausgeschieden, welche sich beim Abkühlen vermehrt und bald, der Menge nach, dem angewandten Amid entsprach. Beim Filtriren blieb diese Verbindung in Form von kleinen, weissen Krystallen auf dem Filter. Von etwas unverändertem Amid wurde die Verbindung durch Auflösen in Natriumcarbonat, worin das Mesitylensulfamid unlöslich ist und Ausfällen der Salzsäure getrennt. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser schmolz die Verbindung bei 247°. Dieselbe ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in kochendem Wasser schwer, in kaltem beinahe unlöslich. Aus der wässerigen Lösung setzt sie sich in flachen, unregelmässigen Prismen ab. Sie besitzt saure Eigenschaften. Gibt beim Neutralisiren mit Bariumcarbonat ein leicht lösliches Bariumsalz. Das Kupfersalz, $[C^6H^2(CH^3)^2(SO^2NH^2)COO]^2Cu + 4H^2O$, ist das charakteristischste Salz der Säure. Es wurde durch Fällen einer Lösung des Bariumsalzes mit Kupfernitrat erhalten und stellt Gruppen, schöner, hellblauer, kleiner Nadeln dar, die von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkt ausgehen. Die lufttrockenen Krystalle verwittern über Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° zersetzt sich die p-Sulfaminmesitylensäure unter Bildung von Mesitylensäure. J. B. H. und J. R. geben der p-Sulfaminmesitylensäure die nachstehende Formel:

1) Berl. Ber. **10**, 1039.

$$\text{SO}^2\text{NH}^2 \quad \text{CH}^3 \langle \text{C}_6\text{H} \rangle \text{CH}^3 \quad \text{COOH},$$

und stützen sich dabei auf das früher von J. Remsen beschriebene Verhalten der beiden Toluolsulfosäuren gegen Oxydationsmittel, wobei sich gezeigt hat, dass o-Toluolsulfamid nicht, p-Toluolsulfamid dagegen leicht oxydirt und in p-Sulfaminbenzoësäure verwandelt wird. Daraus schliessen sie, dass auch im Mesitylensulfamid das zur Gruppe SO^2NH^2 in der p-Stellung stehende CH^3 zuerst oxydirt werde. Sodann meinen Vff., dass wenn eine der beiden anderen, in der o-Stellung gegenüber SO^2NH^2 stehende Methylgruppen oxydirt worden wäre, es nicht verständlich sei, dass nicht auch das andere CH^3 oxydirt wird, obgleich ein Ueberschuss von Oxydationsmitteln angewandt worden war. Es hätte dann eine zweibasische Säure entstehen sollen.

Die **Propylbenzoësäure** wurde von E. Paternò und P. Spica [1]) bei der Oxydation von Propyl-isopropylbenzol neben Homoterephtalsäure dargestellt. Bildet farblose Nadeln, in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, in Wasser schwer löslich. Schmp. 138—139°. Das Ammoniumsalz ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, krystallinisch; fällt in conc. Lösung die Salze der schweren Metalle. Das Bariumsalz krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättchen mit $2H^2O$. Das Silbersalz ist ein weisser, käsiger Niederschlag; wasserfrei. Die Homoterephtalsäure ist ein unlösliches, schwach gelbliches Pulver, das nicht schmilzt und unverändert sublimirt. Das Ammoniumsalz bildet mikroskopische Krystalle. Neutrales Bariumsalz mit $1\frac{1}{2}H^2O$; krystallisirt aus heissem Wasser in rechtwinkeligen Täfelchen. Neutrales Silbersalz, wasserfrei, weiss pulverig.

Mehrbasische Säuren.

Eine practische Methode zur **Darstellung der Phtalsäure** in Laboratorien beschreibt Karl Häussermann [2]). Man trägt eine Mischung von 1 Thl. Naphtalin mit etwa 2 Thln. Kaliumchlorat in

1) Gaz. ch. it. **7**, 361. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 361.

2) Dingl. pol. J. **228**, 310.

die fünffache Menge gewöhnlicher Salzsäure nach und nach in kleinen Mengen ein und wäscht das erhaltene Gemenge von Chloradditions- und Substitutionsproducten des Naphtalins mit lauem Wasser, am besten durch Decantiren, vollkommen aus. Hierauf trocknet man die Masse bei ganz gelinder Wärme um ein Zusammenschmelzen zu vermeiden und entzieht dann der lufttrockenen Substanz die eingeschlossenen trockenen Chlorüre durch mehrstündiges Digeriren mit sogen. Petroleumbenzin in der Kälte. Nach dem Abfiltriren und Waschen mit demselben Lösungsmittel trocknet man abermals bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur. Die nun dem grössten Theil nach aus Naphtalintetrachlorid bestehende Masse wird mit der fünf- bis sechsfachen Menge Salpetersäure von höchstens 1,35 spec. Gewicht im Sandbade so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit homogen geworden ist, wozu mehrere Stunden erforderlich sind. Nach dem Verjagen der überschüssigen Salpetersäure wird erkalten gelassen, worauf die Phtalsäure auskrystallisirt. Dieselbe wird dann durch Krystallisiren aus Wasser gereinigt. Wendet man zur Zersetzung des Naphtalinchlorids stärkere Salpetersäure an, so wird die Phtalsäure durch schwer zu trennende Nitrosäure verunreinigt.

Phtalsäure-Anhydrid, Bildung, siehe pag. 132.

Phtalsäure-Anhydrid mit Toluylendiamin (Schmp. 99°) zusammengeschmolzen gibt nach R. Biedermann[1]) das in Alkohol lösliche Monophtalyltoluylendiamin,

$C^6H^4\left\langle{CO\text{–}NH \atop CO\text{–}NH}\right\rangle C^6H^3\text{–}CH^3$, neben dem erst in Eisessig löslichen Diphtalyltoluylendiamin $C^6H^4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle N\text{–}C^7H^6\text{–}N\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle C^6H^4$. Das erstere bildet seideglänzende, goldgelbe Nadeln, schmilzt bei 192°, ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem nur sehr wenig; ebenso in kaltem Alkohol, reichlicher in heissem, sowie in Nitrobenzol oder Eisessig; zerfällt beim Kochen mit Natronlauge oder conc. Salzsäure in seine Componenten. Die zweite Verbindung schmilzt bei 232 bis 233°, bildet weisse, glänzende Krystalle; wird von Natronlauge langsam, von conc. Salzsäure nicht zersetzt. Wird Monophtalyltoluylendiamin mit verdünnter Salzsäure erhitzt, so entsteht die Verbindung

$C^6H^4\left\langle{CO\text{–}NH\text{–}C^7H^6\text{–}NH^2 \atop CO\text{–}NH\text{–}C^7H^6\text{–}NH\text{–}CO}\right. \diagup C^6H^4\text{–}NH\text{–}C^7H^6\text{–}NH^2$, neben $C^6H^4{=}(CO)^2{=}N\text{–}C^7H^6\text{–}N{=}(CO)^2{=}C^6H^4$. Das Chlorhydrat der ersteren Verbindung bildet rhombische Blättchen und gibt mit $PtCl^4$ ein röthlichgelbes Platinsalz $C^{37}H^{34}N^6O^4 2HCl + PtCl^4$. Diese Base selbst ist sehr leicht löslich in Wasser und schwer rein zu erhalten. Dieselbe Sub-

1) Berl. Ber. **10**, 1160.

stanz hat R. Schiff [1]) auf dieselbe Weisse erhalten. Aehnliche Verhältnisse boten sich dar beim Erhitzen von Phtalsäure mit Toluylendiamin in Gegenwart wasserentziehender Agentien (P^2O^5, $NaC^2H^3O^2$). p-Phenylendiamin und Phtalsäure-Anhydrid geben Diphtalyl-p-phenylendiamin, $C^6H^4\langle{}^{N=(CO)^2=C^6H^4}_{N=(CO)^2=C^6H^4}$, Nadeln, Schmelzp. 295° und Monophtalyl-p-phenylendiamin, $C^6H^4\langle{}^{CO-NH}_{CO-NH}\rangle C^6H^4$, Krystallpulver; Schmp. 182°. m-Phenylendiamin gab die analogen Verbindungen mit den resp. Schmp. 252° und 178°. Toluylendiamin (Schmp. 80°) gab einen in Alkohol löslichen und einen aus Eisessig krystallisirenden Körper von den resp. Schmp. 104° und 272°.

Phtalimid schmilzt bei 226 bis 227° (uncorr.) [A. Michael [2])]. Die Einwirkung von Brom auf Aethylphtalimid hat A. Michael [3]) studirt. Bekanntlich kann man die Phtalsäure erst bei 200° und dann nur bei Gegenwart von Wasser bromiren, ebenso stabil gegen Brom erweist sich das Phtalimid; man kann es tagelang bei 180—190° mit wasserfreiem Brom erhitzen, ohne dass sich eine merkliche Entwicklung von Bromwasserstoffsäure zeigt. Das Aethylphtalimid, das man durch Destillation einer Lösung von Phtalsäure-Anhydrid in wässrigem Aethylamin, als weisse, zolllange, bei 78 bis 79° schmelzende Nadeln erhält, wird schon bei 130—140° im geschlossenen Rohr von Brom unter Bromwasserstoffentwicklung stark angegriffen. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Brom erhält man das Tribromäthylphtalimid in Gestalt abgestumpfter Prismen, welche bei 186—189° unter Zersetzung schmelzen und in heissem Wasser unlöslich, im mehrfachen Volumen heissen Alkohols löslich sind. Von Kalilauge wird es beim Kochen unter Bildung einer Basis zersetzt, wobei reichliche Mengen von Bromwasserstoffsäure in die Lauge übergehen. Höhere Bromprodukte konnten bislang nicht erhalten werden, dagegen wurde Bildung von Dibromäthylphtalimid beobachtet, welches sich indess nur schwierig von der gleichzeitig entstehenden Tribromverbindung trennen lässt.

Amidophtalsäureäther, $C^6H^3NH^2(COOC^2H^5)^2$, stellte A. Baeyer [4]) dar, indem Er aus Nitrophtalsäure durch Einleiten von Salzsäure in die erhitzte alkoholische Säurelösung den krystallisirenden Nitrophtalsäureäther bereitete, diesen in 2 Vol. Alkohol löste, 10 Vol. Salzsäure, spec. Gew. 1,09 zufügte und dann so lange Zinkstaub zusetzte bis alles Oel verschwunden und deutliche Gasentwicklung zu

1) Berl. Ber. 10, 1163.
2) Berl. Ber. 10, 579, Anmerk.
3) Berl. Ber. 10, 1644.
4) Berl. Ber. 10, 124; 1079.

beobachten war. Die Flüssigkeit wurde alsdann mit Wasser verdünnt, die Säure mit kohlensaurem Natron nahezu abgestumpft und dann Natriumcarbonat hinzugefügt, wobei sich der Amidophtalsäureäther in bald erstarrenden Oeltröpfchen abschied. Aus Alkohol krystallisirt der Aether in kurzen, monoklinen Prismen. Zur Darstellung des Oxyphtalsäureäthers wird der Amidophtalsäureäther in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure und mit etwas weniger als der berechneten Menge von Kaliumnitrit versetzt, dann erst bis 60° und nach dem Nachlassen der Stickstoffentwicklung bis 100° erwärmt. Der Oxyphtalsäureäther scheidet sich hierbei als gelbliches, leicht bewegliches Oel ab. Er ist nicht destillirbar und krystallisirt nicht. Durch Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge wird er verseift. Um die so gebildete Oxyphtalsäure zu gewinnen wurde nach vollendeter Verseifung mit Essigsäure neutralisirt und mit Bleizucker und basisch essigsaurem Blei gefällt. Der erhaltene Niederschlag von oxyphtalsaurem Blei ist hellgelb gefärbt; er wird durch Schwefelwasserstoff in Wasser zersetzt und der erhaltenen wässerigen Lösung durch Aether die freie Oxyphtalsäure entzogen, welche nach dem Verdunsten des Aethers in noch nicht völlig reinem Zustande zurückbleibt. Um die Säure vollkommen rein zu gewinnen, wird die rohe, noch gefärbte Säure durch Erhitzen in ihr Anhydrid verwandelt, dieses wird sublimirt und dann in wenig heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich dann die Oxyphtalsäure in kurzen, zu Rosetten vereinigten Spiessen aus. In heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig löslich. Nach dem Auskrystallisiren aus einer heissen Lösung enthielt die Mutterlauge nach 24stündigem Stehen bei 10° 1 Thl. Säure und 32,4 Thle. Wasser. Die Substanz ist in Holzgeist, Alkohol und Aceton sehr leicht, in Aether ziemlich löslich, in Eisessig in der Kälte langsam, beim Erwärmen sofort leicht löslich. Kohlenwasserstoffe und ähnliche Lösungsmittel nehmen nur Spuren auf. Benzol fällt sie aus der ätherischen Lösung krystallinisch. Schmp. ca. 180°, wobei Anhydridbildung beginnt. Die reine Oxyphtalsäure löst sich farblos in Alkalien auf. Hat man bei der Darstellung des Aethers zu viel salpetrigsaures Kalium angewendet so wird die Säure stets gelb erhalten und lässt sich die anhaftende Gelbfärbung kaum beseitigen. Die Salze der Oxyphtalsäure und der Alkalien und alkalischen Erden sind sehr leicht löslich; das Ammonsalz krystallisirt leicht und gibt mit Bleiacetat einen weissen, amorphen, mit Silbernitrat einen farlosen, nadelförmig krystallinischen Niederschlag. Die wässrige Lösung der Oxyphtalsäure färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid rothgelb, die Färbung verschwindet nicht beim Erhitzen. Salpetersäure wirkt nur wenn rauchend, oder in der Wärme ein, salpetrige Säure ebenfalls

nur in der Wärme. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt nicht, selbst bei 160 bis 180° während 6 Stunden, während die Amidophtalsäure schon beim Kochen mit Salzsäure in m-Amidobenzoësäure und Kohlensäure zerfällt. Conc. Schwefelsäure löst in der Kälte farblos, bei 180° unter Gasentwicklung braun. Viel Schwefelsäure (zehnfache Menge) verwandelt beim mehrstündigen Erhitzen auf 200° die Oxyphtalsäure in mehre Substanzen um. Beim Verdünnen der conc. schwefelsauren Lösung mit Wasser entsteht ein schmutzig grüngelber Niederschlag, der bei Extraction mit Aether eine krystallinische Masse lieferte, welche wenigstens 3 Substanzen enthält: 1) einen gelben, sublimirbaren Körper, der Anthraflavon sein kann: 2) einen dem Phtalidëin des Phenols ähnlichen Körper, der in conc. Schwefelsäure mit prachtvoll rother Farbe gelöst drei Absorptionsstreifen gibt. 3) eine farblose, aus Benzol in diamantglänzenden, scharf ausgebildeten Formen krystallisirende Substanz, die bei 120° schmilzt, unverändert sublimirt, sich in concentrirter Schwefelsäure farblos, in Kali erst beim Schmelzen mit gelblicher Farbe löst. Natriumamalgam reducirt die Oxyphtalsäure in wässeriger Lösung sehr leicht; die vermuthlich dabei entstehende Hydroxyphtalsäure ist nicht weiter untersucht.

Anhydrid der Oxyphtalsäure entsteht leicht beim Erhitzen der Säure auf 180°, lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Schmp. 165 bis 166°. Krystallisirt beim Sublimiren bei 200 bis 210° in langen, federförmig vereinigten Nadeln. Es löst sich in der Kälte langsam, in der Wärme sofort unter Bildung der Säure. In Holzgeist, Alkohol, Aceton und Aether ist es leicht löslich, in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. Mit Anilin auf 160 bis 180° erhitzt gibt es ein gut krystallisirendes Anilid.

Ueber abnorme Löslichkeitsverhältnisse des **xylidinsauren Zinks** berichtet O. Jacobsen[1]). Das Salz ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich, während es bei höherer Temperatur in steigender Progression schwerer löslich wird. Bei 0° lösen 100 Thle. Wasser fast 36 Thle. Salz, bei 100° nur 0,735 Thle., bei 130° fast genau 0,5 Thle. Ein Löslichkeitsmaximum wird nicht beobachtet. Es steht das in Einklang damit, dass selbst das aus der bei — 4° gesättigten Lösung bei + 4° ausgeschiedene Salz wasserfrei ist. Nahe unter — 5° gefriert die ganze Lösung. Wenn die abnormen Löslichkeitsverhältnisse auch bei dem xylidinsauren Zink aus dem Uebergang eines wasserhaltigen Salzes in ein wasserfreies erklärt werden sollen, so liegt hier der erste Fall vor, wo in einer Lösung ein wasserhaltiges Salz anzunehmen ist, welches in festem Zustand z

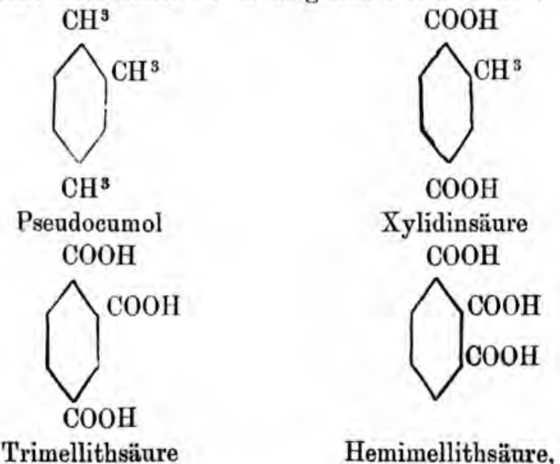
1) Berl. Ber. **10**, 859

gewinnen, sich durchaus keine Möglichkeit bietet, da seine Dissociationstemperatur unter dem Gefrierpunkt seiner gesättigten Lösung liegt.

C. Böttinger[1]) beschreibt die Resultate seiner Untersuchung über **Uvitinsäurederivate**[2]) ausführlicher.

Ueber **Mellithsäure** machten A. Claus und Poppe[3]) folgende Mittheilungen: Mellithsäureäther wird nicht durch Zink und Allyljodid dem Oxaläther analog zersetzt. Die Mellithsäure zersetzt gewisse Chlormetalle, indem sie Salzsäure austreibt und saure Salze bildet. Nicht zu verdünnte Lösung von Mellithsäure gibt mit ammoniakalischen Magnesialösungen einen schweren, krystallinischen Niederschlag, $C^{12}O^{12}Mg^2(NH^4)^2 + 15H^2O$, der aus heissem Wasser in grossen, glasglänzenden, prismatischen Krystallen erhalten wird. Ebenso lässt sich ein prachtvoll krystallisirendes Magnesium-Kaliumsalz herstellen. Das Mellithsäurehexachlorid, welches aus Säure und PCl^5 nur schwierig rein zu erhalten ist, krystallisirt aus Aether und Benzol sehr leicht in harten, glasglänzenden, prismatischen Krystallen, die bei 190° schmelzen und bei etwa 240° in Blättchen sublimiren. Ein Oxychlorid, $C^{12}O^8Cl^2$, ist ebenfalls dargestellt worden. Sodann beschreiben A. Cl. und P. noch ein Verfahren zur Darstellung von Mellithsäure aus unreinem Honigstein.

Trimellithsäure hat G. Krinos[4]) durch Oxydation der Xylidinsäure, $C^6H^3CH^3(COOH)^2$, mittelst Kaliumpermanganat in alkoholischer Lösung dargestellt. Neben Trimellithsäure entsteht bei dieser Oxydation etwas Isophtalsäure; ob auch Terephtalsäure entsteht konnte nicht constatirt werden. Da die Xylidinsäure aus Pseudocumol erhalten wird stellt G. K. folgende Formeln auf:



1) Ann. Ch. **189,** 171.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 291.
3) Berl. Ber. **10,** 559.
4) Berl. Ber. **10,** 1491.

und bestätigt somit die früher von Baeyer[1]) ausgesprochene Vermuthung bez. der Constitution der drei Benzoltricarbonsäuren.

Trimesinsäureäthyläther schmilzt bei 133°.

Chlortrimesinsäure, siehe bei Phenoltricarbonsäuren.

Oxysäuren.

Monoxysäuren.

Synthese aromatischer Oxysäuren. Georg Hasse[2]) hat die von Reimer und Tiemann[3]) aufgefundene Synthese aromatischer Oxysäuren mehrfach angewendet und aus Phenolen, CCl^4 und alkoholischer Kalilauge eine Anzahl schon bekannter Verbindungen neu dargestellt: Es wurden gewonnen: Salicylsäure und p-Oxybenzoësäure aus Phenol.

o-Nitrosalicylsäure, $C^6H^3 \cdot \overset{1}{COOH} \cdot \overset{2}{OH} \cdot \overset{3}{NO^2}$, aus o-Nitrophenol (Hübner und J. B. Hall[4]); neben dieser entstand eine sehr kleine Menge einer leicht löslichen, bei 186 bis 187° schmelzenden Säure, scheinbar o-Nitro-p-oxybenzoësäure; sie gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. p-Nitrosalicylsäure, $C^6H^3 \cdot \overset{1}{COOH} \cdot \overset{2}{OH} \cdot \overset{5}{NO^2}$, aus p-Nitrophenol (Hübner und Wattenburg[5]). p-Chlorsalicylsäure, $C^6H^3 \cdot \overset{1}{COOH} \cdot \overset{2}{OH} \cdot \overset{5}{Cl}$, aus p-Chlorphenol [Schmitt[6]), Hübner und Breuken[7]), Beilstein[8])]. o-Chlorphenolcarbonsäure, aus o-Chlorphenol, Nadeln, Schmp. 164° bis 165°; Bariumsalz, $(C^7H^4ClO^3)^2Ba + 6H^2O$; Säure gibt mit Eisenchlorid gelbe bis braune Färbung, nicht identisch mit Peltzer's Chlor-p-oxybenzoësäure[9]). α- und β-Phenoldicarbonsäure, $C^6H^3(OH)(COOH)^2$ aus Salicylsäure (H. Ost, Reimer und Tiemann).

Um die Unterschiede der **drei Oxybenzoësäuren** nach verschiedenen Richtungen hin kennen zu lernen hat Harry J. Smith[10]) dieselben der Einwirkung verschiedener Reagentien bei höherer Temperatur ausgesetzt.

---

1) Berl. Ber. **2**, 95.
2) Berl. Ber. **10**, 2185.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 281.
4) Berl. Ber. **7**, 1320; **8**, 1217 siehe auch pag. 367 dieses Bandes.
5) Berl. Ber. **8**, 1217 s. a. pag. 368 d. Bandes.
6) Zeitschr. f. Ch. 1864, 321.
7) Berl. Ber. **6**, 321.
8) Berl. Ber. **8**, 816.
9) Ann. Ch. **146**, 284.
10) J. pr. Ch. **16**, 218.

Trockenes Ammoniakgas zersetzt Salicylsäure schon unter dem Schmelzpunkt der Säure. Im Wesentlichen entstehen Phenol, kohlensaures und carbaminsaures Ammonium. Viel Salicylsäure bleibt unverändert.

p-Oxybenzoësäure verhält sich ganz ebenso. m-Oxybenzoësäure liefert unter ähnlichem Bedingen m-Oxybenzonitril. Doch liefert diese Reaction keine grosse Ausbeute an letzterem.

Rhodankalium wurde mit den drei Säuren vermischt und die Gemische wurden destillirt. Aus Salicylsäure und KCNS entstehen wesentlich H^2S, NH^3 und Phenol. p-Oxybenzoësäure gab ziemlich die gleichen Producte. m-Oxybenzoësäure wenig m-Oxybenzonitril.

Um letzteres näher zu charackterisiren hat H. J. S. durch Nitrirung daraus Nitro-m-oxybenzonitril, $C^6H^3(NO^2)\langle^{ON}_{CN}$ dargestellt. Dasselbe ist in Alkohol und Aether schon in der Kälte löslich, von kaltem Wasser wird es schwer gelöst, von warmem reichlich aufgenommen. Schmp. 182 bis 183°, schmeckt bittersüss und zuletzt etwas scharf; gibt Salze. Rauchende Schwefelsäure zersetzt das m-Oxybenzonitril; es konnte jodoch keine reine Verbindung aus den Producten isolirt werden. Schmelzendes Kali zersetzt die offenbar entstandene Sulfosäure unter Bildung von Oxybenzoësäure.

Die Einwirkung von Natriumamalgam auf die drei drei isomeren Oxybenzoësäure untersuchte Adolf von den Velden[1]). Salicylsäure wurde zersetzt und gab eine wahrscheinlich mit Hermann's Benzoleïnsäure übereinstimmende Säure in sehr geringer Menge, wenn die Lösung alkalisch blieb, dagegen die Zersetzungsprodukte des Saligenins wenn Säure vorwaltete. In der neutralen Lösung fand keine Reaction auf Salicylsäure statt. p-Oxybenzoësäure verhielt sich ähnlich wie die Salicylsäure während Oxybenzoësäure in alkoholischer Lösung leicht in Oxybenzylalkohol verwandelt wird (siehe pag. 352).

Da **p-oxybenzoësaures Natrium** bei seinem früher [2]) beschriebenen Uebergang in Salicylsäure im Maximum nur 56% der angewandten p-Oxybenzoësäure an Salicylsäure gibt so hat Kupferberg [3]) die näheren Bedingungen dieser Reaction studirt. Er constatirte, dass beim Ueberleiten von Wasserstoff über das erhitzte Salz nur dann Salicylsäure entsteht, wenn derselbe so langsam darüber geht, dass die bei der Reaction gebildete Kohlensäure noch in Wirkung treten kann und dass dann neben Salicylsäure die von Ost aus

1) J. p. Ch. **15**, 163.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 281.
3) J. pr. Ch. **16**, 424.

dieser Säure erhaltene Phenoldi- und Phenoltricarbonsäure entstehen. Das p-oxybenzoësaure Kalium lieferte beim Ueberleiten von Kohlensäure bei 240—250° neben Phenol ebenfalls Phenoldi- und Tricarbonsäure. Ganz anders verhält sich m-Oxybenzoësäure, welche beim Erhitzen ihrer Alkalisalze nicht in Isomere übergeht, wie auch aus diesen Salzen durch Destillation kein reines Phenol zu erhalten war, während aus deren Isomeren das Phenol stets sofort vollkommen rein abdestillirte. Zur Unterscheidung der m-Oxybenzoësäure von den beiden Isomeren mag noch angeführt werden, dass sich die basischen Salze der ersteren nicht durch Erhitzen der neutralen Salze, sondern nur auf nassem Wege herstellen lassen. Die Salze der drei Oxybenzoësäuren mit den organischen Ammoniumbasen (Teträthylammonium und Triäthylphenylammonium) stimmen in ihrem Verhalten bei höherer Temperatur mit einander, mit Ausnahme des p-oxybenzoësauren Teträthylphenylammoniums überein. Die drei neutralen oxybenzoësauren Salze dieser Basen liefern beim Erhitzen die Aethyläther der Säuren neben einer tertiären Ammoniakbase (Triäthylamin, Diäthylanilin). Das p-oxybenzoësaure Teträthylammonium erleidet merkwürdiger Weise eine tiefergehende Zersetzung (es zerfällt theilweise in Phenetol, Triäthylamin und CO^2). Die Anilide der drei Oxybenzoësäuren entstehen aus den Anilinsalzen durch Einwirkung wasserentziehender Mittel (PCl^3). Salicylsaures Teträthylammonium ist eine syrupartige Masse. Die Methylaminsalze der drei Oxybenzoësäuren sind krystallinisch und zerfliesslich; die Anilinsalze krystallisiren gut. Salicylsäure-Anilid $C^6H^4\langle{}^{OH}_{CONHC^6H^5}$, (Schmp. 132°) gibt Alkalisalze. Das Kaliumsalz krystallisirt aus alkoholischer Lösung auf Zusatz von Aether in farblosen Prismen, $C^6H^4\langle{}^{OK}_{CONHC^6H^5} + 2\frac{1}{2}H^2O$. Leichter lässt sich noch ein Thalliumsalz des Anilids bereiten, da es in kaltem Wasser schwer löslich ist. p-Oxybenzoësäure-Anilid krystallisirt aus heissem Wasser in gelblichen, glänzenden Blättchen, Schmp. 196—197°. m-Oxybenzoësäure-Anilid bildet seideglänzende Nadeln; Schmp. 154—155°. Das Thalliumsalz der m-Oxybenzoësäure, $C^7H^5O^3Tl$, krystallisirt aus Wasser in farblosen, glänzenden Prismen.

Bei der Darstellung des Succinylobernsteinsäureesters [1]) erhielt F. Herrmann [2]) aus einer Portion des Einwirkungsproductes von Natrium auf Bernsteinsäureäther **Salicylsäure** in nicht unbeträchtlicher Quantität als Nebenproduct. Das betreffende Reactionsproduct war durch zwei Monate dauernde Einwirkung von Natrium,

1) Siehe diesen Bericht pag. 213. 2) Berl. Ber. **10**, 646.

welches dem Bernsteinsäureäther gegenüber sich im Ueberschuss befand, entstanden. Der durch Ansäuren der ganzen Masse gewonnene, noch unreine Succinylobernsteinsäureäther wurde mit siedendem Wasser behandelt. Das Filtrat setzt beim Erkalten Salicylsäure ab. F. H. sieht in dieser Bildungsweise der Salicylsäure einen Beweis gegen die Möglichkeit der Parastellung von COOH und OH in der Salicylsäure.

Zur Erkennung der Salicylsäure empfiehlt A. Almen [1]) das Millon'sche Reagenz zu verwenden, was in Salicylsäurelösungen eine rothe Färbung hervorbringt. Ein Vergleich der anderen Salicylsäurereagenten zeigte, dass Fe^2Cl^6 ebenfalls ein sehr empfindliches Reagenz auf diese Säure ist, weit empfindlicher als auf Phenol.

Nachweiss der Salicylsäure im Wein und im Harn (Ed. Robinet [2])). Nachweiss der Salicylsäure (H. Marty [3])); äusserlicher Gebrauch der Salicylsäure (Alf. Grellot [4])); physiologische Wirkung des Natriumsalicylates (Bochefontaine und Chabbert [5])).

Physiologische Wirkung der Salicylsäure und der Salicylate (Germain Sée [6])).

Nach S. Barilari [7]) entsteht bei Einwirkung von Eisenfeile auf Salicylsäurelösung, besonders beim Erwärmen, unter Entwicklung von Wasserstoff eine nur schwach grünlich gefärbte Lösung eines Eisenoxydulsalzes, die sich bei Luftzutritt oxydirt und granatroth wird. Beim Kochen der Oxydulsalzlösung scheidet sich ein grünliches basisches Salz in Flocken ab, welche sich bei Luftzutritt unter Oxydation wieder lösen.

Adolf von den Velden [8]) beschreibt einige neue salicylsaure Salze und deren Verhalten in der Hitze. Es wurden untersucht die Salicylate von Li, Rb, Tl die der alkalischen Erden, des Al, Fe, Co, Ni, Cd, Zn, Pb und Hg. Die Ergebnisse dieser Versuche werden zusammengefasst in folgende Sätze:

»Sämmtliche normalen salicylsauren Salze (solche, welche COOM enthalten) zersetzen sich beim Erhitzen, der von Kolbe für das Natriumsalz aufgestellten Gleichung entsprechend, in basisches Salz, Phenol und Kohlensäure. (Die Salze der Schwermetalle geben zum Theil auch Salicylsäure ab. Das Kupfer- und Silbersalz werden vermöge ihrer leichten Reducirbarkeit ganz zerstört)«.

---

1) Arch. Pharm. [3] **10**, 55.
2) Compt. rend. **84**, 1321.
3) Compt. rend. **85**, 92.
4) Compt. rend. **85**, 93.
5) Compt. rend. **85**, 574.
6) Monit. scient. [3] **7**, 1073.
7) Gaz. ch. it. **7**, 358.
8) J. pr. Ch. **15**, 151.

»Bei dieser Reaction erfolgt ausser bei dem Kaliumsalz, wie Ost nachgewiesen hat, auch bei dem Rubidium- und in hoher Temperatur zum Theil bei dem Thalliumsalz eine Umwandlung der Salicylsäure in p-Oxybenzoësäure«.

»Das Thalliumsalz geht dabei ausserdem theilweise in phenoldicarbonsaures Salz über, wie das Natriumalz bei hohen Temperaturen«.

»Oxybenzoësäure tritt nie auf«.

Es ist bemerkenswerth, dass gerade diejenigen Metalle, welche stärker elektropositiv sind als Natrium die Umwandlung der Salicylsäure in p-Oxybenzoësäure bewirken. Dass jedoch dabei die stark elektropositiven Eigenchaften der Metalle allein nicht massgebend sind, beweist das Thalium, welches bekanntlich schon durch Zink aus seinen Lösungen gefällt wird.

p-Chlorsalicylsäure und **o-Chlorphenolcarbonsäure**, Bildung siehe pag. 400.

Darstellung der Nitrosalicylsäure [T. L. Phipson[1]].

o-Nitrosalicylsäure und p-Nitrosalicylsäure, Bildung; siehe pag. 400.

Dinitro-p-chlorsalicylsäure hat Georg Hasse[2]) durch Nitriren von p-Chlorsalicylsäure (siehe pag. 400.) dargestellt. Gelbe Nadeln, Schmp. 78°.

Oscar Hartmann[3]) hat in einer ausführlichen Abhandlung die Darstellung reinen **Phenolkaliums**, sowie die Gewinnung von **p-Oxybenzoësäure** daraus in grösserer Menge, eingehends beschrieben, sodann gezeigt, dass eine Reihe von Salzen der p-Oxybenzoësäure, welche seither als schlecht krystallisirt beschrieben worden waren gut krystallisiren. Ferner enthält die Abhandlung eine sorgfältige Krystallbeschreibung der p-Oxybenzoësäure. Von Salzen werden als gut krysallisirend beschrieben: Natriumsalz, $C^7H^5O^3Na + 5H^2O$, Tafeln; Kaliumsalz, $C^7H^5O^3K + 3H^2O$; Ammoniumsalz, $C^7H^5O^3NH^4 + H^2O$; Calciumsalz, $(C^7H^5O^3)^2Ca + 4H^2O$; Bariumsalz, $(C^7H^5O^3)^2Ba + 2H^2O$; Kadmiumsalz, $(C^7H^5O^3)^2Cd$; Zinksalz, $(C^7H^5O^3)^2Zn + 8H^2O$. Aethyläther, $C^7H^5O^3C^2H^5$, Schmp. 116°. Amid hieraus, $C^7H^5O^2NH^2$, Nadeln, Schmp. 162°; dessen Natriumsalz, $C^6H^4\left\langle{ONa \atop CONH^2}\right.$; dessen Chlorhydrat $C^6H^4\left\langle{OH \atop CONH^2}\right. + 2HCl$, aus Amid und Salzsäuregas, wird von Wasser zersetzt; Schmp. 205 bis 206°. P^2O^5 zersetzt das Amid beim Erhitzen unter Bildung von Oxycyanbenzol $C^6H^4\left\langle{OH \atop CN}\right.$, rhombi-

1) Compt. rend. **84**, 1034.
2) Berl. Ber. **10**, 2191.
3) J. pr. Ch. **16**, 35.

sehe Tafeln (Messung siehe Abh.), Schmp. 113°, gibt mit Alkalien gekocht p-Oxybenzoësäure.

o-Nitro-p-oxybenzoësäure, Bildung siehe pag. 400.

H. Salkowski[1]) hat früher angegeben, dass **Dinitroanissäure** beim Kochen mit Salpetersäure α-Dinitroanisol liefere. Er erklärt dies jetzt [2]) für einen Irrthum und zeigt, dass seine damals angewandte Dinitroanissäure Mononitrosäure enthalten habe. Die reine Dinitroanissäure liefere beim Erhitzen mit Wasser auf 150° Dinitro-oxybenzoësäure und diese beim Erhitzen mit Wasser auf 170° β-Dinitrophenol. Reine Mononitroanissäure gebe unter ähnlichen Bedingungen o-Nitrophenol. H. S. stellt hienach folgende Formeln auf:

$$C^6H^2\begin{cases}OCH^3(1)\\NO^2(2)\\COOH(4)\\NO^2(6)\end{cases}\qquad C^6H^2\begin{cases}OH(1)\\NO^2(2)\\COOH(4)\\NO^2(6)\end{cases}\qquad C^6H^3\begin{cases}OCH^3(1)\\NO^2(2)\\COOH(4)\end{cases}$$

Dinitroanissäure. Dinitro-p-oxybenzoësäure. Mononitroanissäure.

Mehratomige Oxysäuren.

Die Formel des **Maclurins** ist Gegenstand einer Besprechung seitens Rud. Benedikt's gewesen [3]). Wir verweisen auf diese Mittheilung, da dieselbe lediglich eine Beschreibung der Darstellung des Maclurins und eine Discussion älterer Beobachtungen enthält und heben nur hervor, dass R. B. α-Phloretin (Hlasiwetz [4]) Diphloroglucin und ein beim Zusammenschmelzen von Phloroglucin und Protocatechusäure erhaltenes α-Maclurin für identisch erklärt.

Vanillinsäureäthyläther, $C^6H^3\begin{cases}COOC^2H^5(6)\\OCH^3(3)\\OH(4)\end{cases}$, erhält man, wenn man einen Strom trockner Salzsäure etwa eine Stunde lang durch eine absolut alkoholische Lösung von Vanillinsäure leitet, nach dieser Zeit die Hauptmenge des Alkohols abdestillirt und den Rückstand in Wasser giesst, wobei sich der Aether als schweres Oel abscheidet. Weisse, bei 44° schmelzende Krystallmasse; Sdp. 291 bis 293°; in mässig concentrirter Kalilauge ohne Zersetzung löslich; beim Kochen

1) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 325.
2) Berl. Ber. **10,** 1254.
3) Ann. Ch. **185,** 114.
4) Ann. Ch. Ph. **119,** 199.

mit Kali dagegen zersetzbar. (Ferd. Tiemann und Benno Mendelsohn[1]).

Acetalphahomovanillinsäure, $C^6H^3 \begin{cases} CH^2\text{-}COOH \\ OCH^3 \\ OC^2H^3O \end{cases}$, entsteht bei Oxydation von Aceteugenol durch $KMnO^4$ in essigsaurer Lösung, neben Acetvanillin und Acetvanillinsäure. Durch Umkrystallisiren aus Wasser lassen sich die beiden Säuren von einander trennen. Die Substanz löst sich leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether, schwieriger in kaltem Wasser; zersetzt Carbonate. Schmp. 140° (uncorr.); zersetzt sich bei längeren Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Abspaltung von Essigsäure und Bildung eines wahrscheinlich lactidartigen Anhydrids, das in kalter Kalilauge unlöslich ist. Beim Schmelzen mit KOH entsteht Protocatechusäure.

Alphahomovanillinsäure, $C^6H^3 \begin{cases} CH^2\text{-}OOH \\ OCH^3 \\ OH \end{cases}$, entsteht aus der vorigen Säure beim Erhitzen mit Natronlauge. Löst sich sehr wenig in kaltem Benzol, mehr in siedendem Benzol und in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wässrige Lösung wird mit Eisenchlorid grün; conc. Schwefelsäure löst mit kaum wahrnehmbarer hellrosa Farbe auf. Schmp. 142 bis 143°; Erstarrungspunkt 117 bis 118°. Es werden beschrieben Ammonium, K, Na, Ca, Ba, Cu, zwei Bleisalze und Ag-salz. Wird das Calciumsalz mit Kalk erhitzt so entsteht Kreosol, $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ OH \\ OCH^3 \end{cases}$. Beim Erhitzen der Säure mit verdünnter Salzsäure auf 170—180° bildet sich

Alphahomoprotocatechusäure, $C^6H^3 \begin{cases} CH^2\text{-}COOH \\ OH \\ OH \end{cases}$, welche in Wasser, Alkohol und Aether ungemein leicht löslich ist, schwierig aber in heissem, fast gar nicht in kaltem hoch siedendem Benzol. Krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln; Schmp. 127°. Erstarrungspunkt 113 bis 114°. Gibt mit Eisenchlorid ähnliche Reactionen wie die Protocatechusäure. Ihre alkoholische Lösung reducirt Silberlösung, ebenso Fehling'sche Lösung. Von Salzen werden beschrieben die des K, Na, NH^4, Ba, Ca, Zn, Cu und Pb. Das Calciumsalz gibt beim Erhitzen mit Kalk Homobrenzcatechin. (Ferd. Tiemann und Nagajosi Nagai[2]).

---

1) Berl. Ber. **10**, 59 Anm. bei Gelegenheit dieser Mittheilung geben die Autoren an, dass Vanillinsäure ganz geruchlos sei.

2) Berl. Ber. **10**, 201.

Oxytherephtalsäure hat G. A. Burkhardt[1]) aus Nitroterephtalsäure (deren Schmelzpunkt G. A. B zu 270° angibt, satt 259° wie ältere Angaben lauten), durch Amidoterephtalsäure erhalten, indem er die letztere in Natronlauge löste, die Lösung mit Schwefelsäure ansäuerte und dann mit Kaliumnitrit versetzte. Die Oxyterephtalsäure schied sich sofort als weisse pulvrige, in heissem Wasser nicht reichlich lösliche Masse aus. V. Meyer[2]) bemerkt, dass es ihm einige Male gelungen sei durch Zusammenschmelzen von phenol-p-sulfosaurem Kalium und Kalihydrat eine Säure von den Eigenschaften und der Zusammensetzung der Oxyterephtalsäure zu erhalten. Mit Eisenchlorid gibt die Säure in wässriger Lösung eine sehr intensive, violettrothe Färbung. Silbersalz, $C^6H^3OH(COOAg)^2$, weisser Niederschlag. Bariumsalz, $C^6H^3OH(COO)^2Ba + 2H^2O$ und $3\frac{1}{2}H^2O$, weisse Blättchen. Dimethyläther, $C^6H^3OH(COOCH^3)^2$, aus Säure, Methylalkohol und Salzsäure, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, Schmp. 94°. In Alkalien löslich. Natriumsalz des Aethers, $C^6H^3ONa(COOCH^3)^2$, weisse Krystallmasse. Trimethyläther scheint eine angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit zu sein. Acetoxyterephtalsäuredimethyläther, $C^6H^3\begin{cases}OCOCH^3\\COOCH^3\\COOCH^3\end{cases}$, aus Dimethyläther und Acetylchlorid, weisse Krystalle, Schmp. 76°; in Natronlauge unlöslich. Wird Oxyterephtalsäure mit Sand erhitzt, so zerfällt sie in Phenol und CO^2, mit Salzsäure bei 220° in m-Oxybenzoësäure und CO^2.

Die **Darstellung der Phenolcarbonsäuren** aus Phenolnatrium und Kohlensäure wurde von H. Ost[3]) eingehender beschrieben. Sodann wird constatirt, dass die Phenoldicarbonsäure (β- nach Tiemann und Reimer siehe unten) verschieden von Burkhardt's Oxyterephtalsäure (siehe oben) ist. Ihr Methyläther krystallisirt in kurzen Krystallen, die bei 96° schmelzen, also fast bei derselben Temperatur wie der Oxyterephtalsäuremethyläther.

Um die Constitution der Phenoltricarbonsäure aufzuklären hat Ost dieselbe durch PCl^5 in eine Chlorbenzoltricarbonsäure $C^6H^2Cl(COOH)^3$ verwandelt und diese durch Natriumamalgam entchlort und in Trimesinsäure überführt. Die Vermuthung von Tiemann und Reimer bezüglich der Constitution der Phenoltricarbonsäure (siehe unten) ist somit bestätigt. Die Chlortrimesinsäure krystallisirt aus Wasser in weissen, sternförmig gruppirten Nadeln oder schiefwinkeligen Täfelchen mit 1 Mol. H^2O. Schmp. ca. 278°; bei vor-

1) Berl. Ber. **10**, 144.
2) Berl. Ber. **10**, 145, Anmerk.
3) J. pr. Ch. **15**, 301; s. auch Jahresb. f. r. Ch. 1876, 292.

sichtigem Erhitzen lässt sie sich fast unzersetzt sublimiren. Ihr neutrales Bariumsalz ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Es hat die Formel $(C^9H^2ClO^6)^2Ba^3 + 7H^2O$.

Versuche Ost's noch mehr als drei Mol. CO^2 in das Phenol einzuführen blieben erfolglos.

α- und β-Phenoldicarbonsäure, Bildung siehe pag. 400. Ueber Phenoldi- und tricarbonsäuren s. auch pag. 410 u. ff.

Aldehydsäuren.

In einer Abhandlung über **o- und p-Aldehydosalicylsäuren** und **o-Aldehydo-p-oxybenzoësäuren** und deren Umwandlung in Phenoldicarbonsäuren machen Ferd. Tiemann und K. L. Reimer[1]) einige nähere Mittheilungen über Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen. Zunächst wird eingehend die Darstellung der obengenannten Aldehydosäuren beschrieben, sodann die Isolirung der einzelnen Produkte.

o-Aldehydo-salicylsäure krystallisirt aus Wasser in feinen, verfilzten Nadeln; Schmp. 179°; beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt sublimirbar, zersetzt sich beim raschen Erhitzen auf 220° unter Entwickelung von CO^2 und Salicyldehyd; krystallisirt mit 1 Mol. H^2O.

Sehr eingehend werden Salze der Aldehydosäuren beschrieben, sowie die Löslichkeit der Aldehydosäuren in Wasser. In der unten folgenden Tabelle lassen wir die Beschreibung der Reactionen folgen, welche die Aldehydosalicylsäuren mit den in der ersten Columne aufgeführte Reagentien geben.

---

1) Berl. Ber. **10**, 1562, siehe auch Jahresb. f. r. Ch. 1876; 282; 283.

Namen der Reagentien.	Ortho-Aldehydosalicylsäure.		Para-Aldehydosalicylsäure.		Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure	
	neutrale Lösung.	ammoniakalische Lösung.	neutrale Lösung.	ammoniakalische Lösung.	neutrale Lösung.	ammoniakalische Lösung.
Calciumchlorid . .	—	Flokiges, weisses, basisches Calciumsalz.	—	Krystallinisches, weisses, basisches Calciumsalz.	—	—
Bariumchlorid . .	—	Körnig krystallinisches, basisches, weisses Bariumsalz.	—	Körnig krystallinisches basisches weisses Bariumsalz.	—	Ein flockiges, weisses, basisches Bariumsalz scheidet sich erst beim Erhitzen aus.
Silbernitrat . . .	Weisses, körniges Silbersalz, welches sich in siedendem Wasser unverändert löst und daraus beim Erkalten in sternförmig gruppirten Schuppen krystallisirt.	Das neutrale Silbersalz löst sich in überschüssigem Ammoniak, die ammoniakalische Lösung schwärzt sich bei längerem Erhitzen.	Körniges, weisses Silbersalz, welches sich in viel siedendem Wasser löst und daraus beim Erkalten in mikroskopischen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt.	Das neutrale Silbersalz löst sich in überschüssigem Ammoniak, die letztere Lösung schwärzt sich beim Erhitzen nicht.	Gelatinöses Silbersalz, welches sich in viel siedendem Wasser unter theilweiser Zersetzung löst und sich beim Erkalten in Flocken wieder ausscheidet.	Die ammoniakalische Lösung des neutralen Silbersalzes schwärzt sich leicht beim Erhitzen.
Kupfersulfat . .	Hellgrünes, krystallinisches Kupfersalz, in überschüssigem Ammoniak, mit grüner Farbe löslich.	Basisches, gelatinöses Kupferaslz, frisch gefällt in überschüssigem Ammoniak löslich. Aus dieser Lösung scheidet sich, wenn kein zu grosser Ueberschuss von Ammoniak vorhanden ist, bei längerem Stehen, rascher beim Erhitzen, ein körniges, nunmehr in überschüssigem Alkohol unlösliches Kupfersalz ab.	Nach längerem Stehen scheidet sich ein in Nadeln krystallisirendes Kupfersalz aus.	Flockiges, basisches Kupfersalz, in überschüssigem Ammoniak leicht löslich; die Lösnng trübt sich nicht beim Erhitzen.	Hydratisches, grünes Kupfersalz, welches beim Erhitzen krystallinisch wird.	Gelatinöses, basisches Kupfersalz, in überschüssigem Ammoniak leicht löslich; die Lösung trübt sich nicht beim Erhitzen.
Bleiacetat [1]) . .	Voluminöses, weisses Bleisalz.	Voluminöses, basisches Bleisalz.	Dichtes, weisses Bleisalz.	Voluminöses, weisses, basisches Bleisalz	Voluminöses, weisses Bleisalz	Voluminöses, weisses basisches Bleisalz.
	in Essigsäure leicht löslich.		in Essigsäure leicht löslich.		in Essigsäure leicht löslich.	

1) Wässerige Lösungen der drei Aldehydooxybenzoësäuren geben mit Bleiacetat ebenfalls geringe weisse Fällungen.

Die Umwandlung dieser Aldehydosäuren in Phenoldicarbonsäuren kann sowohl durch Schmelzen mit Kalihydrat als auch durch Oxydation der alkalischen Lösungen mit $KMnO^4$ bewerkstelligt werden. Die Oxydation wurde noch auf verschiedenen anderen Wegen versucht, jedoch vergeblich. Es wurden erhalten:

β-Phenoldicarbonsäure, $C^6H^3{<}^{OH}_{(COOH)^2}$, aus o-Aldehydosalicylsäure, krystallisirt aus Wasser in wohlausgebildeten, starken Prismen; Schmp. 243 bis 244°, luftrocken 239°; krystallisirt mit 1 Mol. H^2O. Alkoholische Lösung fluorescirt blauviolett; die Fluorescenz verschwindet auf Zusatz von Alkalilauge. Wässrige Lösungen der Säure werden mit Eisenchlorid kirschroth. Die Säure bildet drei Reihen von Salzen. — α-Phenoldicarbonsäure, identisch mit Ost's Phenoldicarbonsäure [1]) entsteht sowohl aus p-Aldehydosalicylsäure als aus o-Aldehydo-p-oxybenzoësäure.

F. T. und K. L. R. geben folgende Formel dieser Säure:

COOH, OH, COH

o-Aldehydosalicylsäure.

COOH, OH, CHO

p-Aldehydosalicylsäure.

COOH, CHO, OH

o-Aldehydo-p-oxybenzoësäure.

COOH, OH, COOH

β-Phenoldicarbonsäure.

COOH, COOH, OH

α-Phenoldicarbonsäure.

COOH, COOH, COOH, OH

Ost's Phenoltricarbonsäure.

In der nachfolgenden Tabelle stellen wir die Reactionen zusammen, welche die drei letztgenannten Phenolcarbonsäuren mit Reagentien geben.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 292.

Namen der Reagentien.	α-Phenoldicarbonsäure		β-Phenoldicarbonsäure		Oxytrimesinsäure	
	neutrale Lösung.	ammoniakalische Lösung.	neutrale Lösung.	ammoniakalische Lösung.	neutrale Lösung.	ammoniakalische Lösung.
Calciumchlorid.	——	Es scheidet sich bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen ein basisches Calciumsalz ab.	Erst nach einiger Zeit scheidet sich ein in sternförmigen Nadeln krystallinisches Calciumsalz ab.	Es fällt rasch ein weisses, voluminöses, basisches Calciumsalz.	Weisses Calciumsalz, beim Erwärmen krystallinisch werdend.	Weisser, voluminöser Niederschlag.
Bariumchlorid .	——	——	Beim Ermärmen scheidet sich ein krystallinisches Bariumsalz ab.	Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird ein basisches Bariumsalz gefällt.	Weisses Bariumsalz sofort ausfallend.	Ebenso.
Magnesiumsulfat	——	Keine Ausscheidung, wenn Ammoniumchlorid zugegen ist.	——	Keine Ausscheidung, wenn Ammoniumchlorid zugegen ist.	Bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen oder Reiben mit einem Glasstabe scheidet sich ein in schönen Nadeln krystallisirendes Magnesiumsalz ab.	Ebenso.
Silbernitrat . .	Weisses, krystallinisches Silbersalz, in siedendem Wasser nahezu unlöslich. Aus einer mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung scheidet sich ein saures Silbersalz aus, welches in heissem Wasser löslich ist.	Das neutrale Silbersalz löst sich leicht in überschüssigem Ammoniak.	Weisses, krystallinisches Silbersalz, in siedendem Wasser nahezu unlöslich. Aus einer mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung scheidet sich ein saures Silbersalz aus, welches in siedendem Wasser leicht löslich ist.	Das neutrale Silbersalz löst sich leicht in überschüssigem Ammoniak.	Weisses, krystallinisches Silbersalz, welches selbst in siedendem Wasser nur wenig löslich ist. Aus einer mit Essigsäure stark angesäurten Lösung scheiden sich saure Silbersalze ab, welche in siedendem Wasser unschwer löslich sind.	Das neutrale Silbersalz löst sich leicht in überschüssigem Ammoniak.
Bleiacetat . . .	Weisses, krystallinisches Bleisalz, welches sich in Essigsäure leicht löst. In einer mit Essigsäure stark angesäurten Lösung wird durch Bleiacetat keine Fällung hervorgerufen.	Voluminöses, weisses, basisches Bleisalz.	Weisses, krystallinisches Bleisalz, welches sich in Essigsäure nur schwierig löst. Aus einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung fällt auf Zusatz von Bleiacetat ein saures Bleisalz, welches sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren lässt.	Voluminöses, weisses, basisches Bleisalz.	Weisses, krystallinisches Bleisalz, welches sich in überschüssiger Essigsäure nicht vollständig auflöst. Aus einer mit Essigsäure angesäurten Lösung fallen saure Bleisalze, welche selbst in siedendem Wasser nur schwierig löslich sind.	Voluminöses, basisches Bleisalz.

Die Löslichkeit der Phenolcarbonsäuren ist aus folgender Zusammenstellung zu ersehen.

Es löst sich in Theilen Wasser

	von 10°	von 24°	von 100°
1 Theil α-Phenoldicarbonsäure	5000 (n O.)	3000 (n. T. u. R.)	158,5 (n. O.)
1 Theil β-Phenoldicarbonsäure	--	700 (n. T. u. R.)	145 (n. T. u. R.) 35—40 (n. T. u. R.)
Phenoltricarbonsäure od. Oxytrimesinsäure	200 (n. O.)	—	—

Um die Beziehungen der **Aldehydovanillinsäure** [1]) zur **Opiansäure** festzustellen haben Ferd. Tiemann und Benno Mendelsohn [2]) die erstere einer eingehenden Untersuchung unterworfen, deren Ergebniss war, dass Aldehydovanillinsäure der Opiansäure nicht analog constituirt ist. Es wurden untersucht das K, Na, NH^4, Ba, Ca, Cu, Pb, und Ag-salz der Aldehydovanillinsäure. Der Methyläther, $C^6H^2\left\{\begin{array}{l}COOCH^3\\ OCH^3\\ OH\\ COH\end{array}\right.$, gelbe Nadeln, Schmp. 134 bis 135°. Die daraus regenerirte Aldehydovanillinsäure schmolz genau bei 221 bis 222°. Bei Einwirkung von Jodmethyl auf diesen Methyläther entstand der Methyläther der Methylaldehydovanillinsäure, den F. T. und H. H. Isopiansäure-Methyläther nennen. Die Formel ist $C^6H^2\left\{\begin{array}{l}COOCH^3\\ (OCH^3)^2\\ CHO\end{array}\right.$; bildet Nadeln, Schmp. 98 bis 99°. Daraus entstehen bei Verseifung mit Natronlauge Isopiansäure oder Methylaldehydovanillinsäure, $C^6H^2\left\{\begin{array}{l}COOH\\ (OCH^3)^2\\ CHO\end{array}\right.$, die aus Wasser in feinen Nadeln krystallisirt, Schmp. 210 bis 211°. An Salzen dieser Säuren sind beschrieben das K, Na, NH^4, Cu und Pb-salz. Bei Oxydation mit $KMnO^4$ gibt sie Isohemipinsäure, $C^6H^2\left\{\begin{array}{l}(COOH)^2\\ (OCH^3)^2\end{array}\right.$. Leichter erhält man diese Säure bei Oxydation des Isopiansäuremethyläthers und Verseifung des ersten bei ca. 167° schmelzenden Products durch Alkalilauge. Die Isohemipinsäure bildet weisse Nadeln in heissem Wasser nicht, in kaltem sehr schwer löslich. Schmp. 245 bis 246°. Ihr K, Na, NH^4, Ba, Ca-salz krystallisiren, Cu, Pb und Ag-salz sind krystallinisch, schwer löslich.

---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 286. 2) Berl. Ber. 10, 393.

Wird in der Aldehydovanillinsäure die Methylgruppe durch H ersetzt, was durch Erhitzen der Säure mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,1 bewerkstelligt werden kann, so entsteht eine mit Hlasewitz **Quercimerinsäure** [1]) isomere Säure, die bei etwas über 240° schmilzt und mit Quercimerinsäure grosse Aehnlichkeit besitzt, jedoch in ihrem Verhalten gegen Alkalien sich von dieser unterscheidet. F. T. und H. H. nennen sie **Isonoropiansäure**, $C^6H^2{\lessgtr}\begin{matrix}COOH\\(OH)^2\\CHO\end{matrix}$; von Alkalilauge wird sie wie alle Derivate der salicyligen Säure sofort gelb gefärbt, welche Färbung beim Erwärmen sofort, in der Kälte nach einiger Zeit in rothgelb oder in ein Purpurroth übergeht, wie bei der Quercimerinsäure. Eisenchlorid gibt mit der wässerigen Lösung der Isonoropiansäure eine dunkelgrüne Färbung.

Ketonsäuren.

Benzoylameisensäure $C^6H^5\text{-}CO\text{-}COOH$. L. Claisen [2]) ist es gelungen, die schon mehrfach vergeblich versuchte Umwandlung des Benzoylcyanids in Benzoylameisensäure zu bewerkstelligen. Benzoylcyanid wurde mit dem 2½fachen Volum conc. Salzsäure in eine Röhre eingeschlossen und so stehen gelassen. Nach einigen Tagen löste sich das Cyanid auf, wobei die Flüssigkeit eine intensiv werdende Gelbfärbung zeigt; noch bevor alles Cyanid gelöst ist, beginnt sich Salmiak auszuscheiden; nach 4- bis 5tägigem Stehen trübt sich die salzsaure Lösung und scheidet am Boden ein gelbes Oel ab, das sich nach acht Tagen nicht weiter vermehrt; zugleich wird die überstehende Flüssigkeit wieder klar und farblos. Der Inhalt der Röhren wurde, nachdem dieselben noch eine halbe Stunde auf 70° erhitzt worden waren, mit Aether extrahirt und hinterliess der Aether nach dem Verdunsten ein dickes gelbes Oel, welches in Kaliumcarbonat gelöst wurde. Diese Lösung wurde nun zuerst für sich, dann nach dem Ansäuren mit Salzsäure mit Aether geschüttelt und die letzte Aetherlösung verdunstet. Es blieb die Benzoylameisensäure zunächst dickölig zurück, erstarrte aber nach kurzer Zeit zu einer strahlig oder prismatisch krystallinischen Masse. Die neue Säure schmilzt bei 65 bis 66°, zersetzt sich zum Theil in Benzoësäure und Kohlenoxyd, z. Th. in Benzoëaldehyd und Kohlensäure.

1) Ann. Ch. Ph. **143**, 298. 2) Berl. Ber. **10**, 429; 1663.

P. Hannaeus und Th. Zincke[1]) haben die Benzoylameisensäure sowohl durch Oxydation des Styrolenalkohols (siehe diesen) resp. des Benzoylcarbinols erhalten als auch durch Oxydation der Mandelsäure. In beiden Fällen wandten Sie als Oxydationsmittel Salpetersäure an. P. H. und Th. Z. beschrieben das Bariumsalz, $(C^6H^5COCOO)^2$ Ba, als in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem, und daraus in glänzenden, prismatischen Blättchen krystallisirend. Das Silbersalz, $C^6H^5COCOOAg$, krystallisirt in concentrisch gehäuften, kleinen flachen Nadeln.

Bei einem genauen Studium der Reaction von HCl auf Benzoylcyanid konnte L. Claisen noch einige höchst interessante Beobachtungen machen. Zunächst zeigte sich, dass beim Ausschütteln der Lösung der wie oben beschrieben erhaltenen Lösung in Kaliumcarbonat mit Aether ein Amid in Lösung geht, welches beim Verdunsten des Aethers schön krystallisirt zurückbleibt. Hievon verschiedene Producte wurden unter etwas anderen Bedingungen erhalten. L. Cl. unterscheidet drei Amide der Benzoylameisensäure die er selbst erhielt.

Benzoylcyanid wurde wie oben beschrieben mit conc. Salzsäure zusammengebracht. In dem Augenblick als alles sich gelöst hatte wurde die ganze Masse in Wasser gegossen, wobei sich eine aus feinen, weissen Prismen bestehende und noch nach Benzoylcyanid riechende Krystallmasse absetzte. Man trocknete dieselbe nach dem Abwaschen mit Wasser auf porösen Thonplatten und krystallisirte sie aus siedendem Schwefelkohlenstoff um. Eine beträchtliche Menge des gleichen Körpers ist noch im sauren Wasser gelöst und wird demselben durch Ausschütteln mit Aether entzogen; Eindampfen der wässrigen Lösung lässt die Verbindung nicht gewinnen, weil sich dabei Benzoylameisensäure und etwas Benzoësäure abscheiden. Einfacher noch gewinnt man diesen Körper, der das Amid der Benzoylameisensäure, das Benzoylformamid, $C^6H^5COCONH^2$, ist, durch Ausschütteln der Lösung des Benzoylcyanids in conc. Salzsäure. Diese Verbindung (L. Cl. bezeichnet sie als α-Amid) schmilzt bei 90 bis 91°, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, langsam aber vollständig auch in Wasser und besitzt einen eigenthümlichen, scharfen, schwach bitteren Geschmack. In verdünnten Alkalilaugen löst sie sich spielend leicht auf und wird durch Säuren wieder aber nicht unverändert aus diesen Lösungen gefällt. Beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien entwickelt sie Ammoniak und bildet benzoylameisensaure Alkalien. Leitet man Kohlensäure in die alkalische Lösung des Amids ein so fällt ein weisser krystallinischer Nieder-

---

1) Berl. Ber. **10,** 1486.

schlag, von der Zusammensetzung, $C^8H^7NO^2$, das β-Amid. Dieses schmilzt bei 64 bis 65°, ist wenig löslich in kaltem Wasser, kaum in Aether, leicht in Alkohol; concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit intensiv gelber Farbe auf. Lässt man die alkalische Lösung des α-Amids in verdünnte Salzsäure tropfen, so scheidet sich ein γ-Amid, $C^8H^7NO^2$, aus. Dieses ist ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich kaum in Aether, Benzol und Chloroform löst, leicht dagegen in Alkohol, aus dem es in feinen, büschelförmig vereinigten Prismen krystallisirt. Aus der heissgesättigten, wässrigen Lösung krystallisiren erst nach einiger Zeit hübsch ausgebildete, vierseitige Täfelchen wieder aus. Conc. Schwefelsäure löst es mit intensiv gelber Farbe auf. Ein Versuch das Amid aus dem Aethyläther der Benzoylameisensäure und Ammoniak zu gewinnen, gab kein sehr glattes Resultat. Eine Mischung dieses Aethers mit conc. Ammoniak erstarrt nach kurzer Zeit zu einer weissen Masse; Aether entzieht dieser einen Körper der wesentlich mit dem α-Amid übereinstimmt; das in Aether Unlösliche dessen Menge namentlich beim längeren Stehen der Reactionsmasse sehr beträchtlich ist scheint ein Gemisch des β-Amids mit noch anderen Producten zu sein. H. Hübner und K. Buchka[1]) haben Benzoylcyanid in Eisessig gelöst, der mit Salzsäure gesättigt war, und damit 3 bis 4 Stunden lang auf 140° erhitzt. Es bildeten sich einige Salmiakkrystalle und aus der von diesen abgegossenen gelben Lösung fällte Wasser eine tief gelbe, stickstoffhaltige amorphe Masse, die aus Essigsäure oder Alkohol klein krystallisirt. Diese Verbindung soll ein Amid

$$\begin{matrix} C^6H^5COC{=}NH \\ \rangle O \\ C^6H^5COC{=}NH \end{matrix}$$

sein, welches durch kochendes Wasser nur sehr langsam verändert wird, von verdünnten Alkalien oder Salzsäure schneller in eine Säure, Phenoxylsäure, $C^6H^5COCOOH$, umgewandelt werden soll. Diese Säure schmolz bei 111°, scheint in Wasser leichter löslich zu sein als Benzoësäure, soll beim Erhitzen in Benzaldehyd und CO^2 zerfallen und ein Bariumsalz geben, welches in Wasser schwerer löslich als Bariumbenzoat und wasserfrei ist. L. Cl. konnte die Bildung eines solchen Amids und einer solchen Säure nicht bestätigen. H. Kolbe[2]) macht zu diesen Mittheilungen einige Bemerkungen, auf die verwiesen werden muss.

Dimethylamidophenylgyoxylsäure, $\begin{matrix} COOH \\ | \\ CO\text{–}C^6H^4\text{–}N(CH^3)^2 \end{matrix}$ haben W. Michler und U. Hanhardt[3]) als Aethyläther erhalten, bei Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Dimethylanilin. Der Aether

1) Berl. Ber. **10**, 479.
2) J. pr. Ch. [2] **16**, 29.
3) Berl. Ber. **10**, 2081.

bildet hübsche, gelbe Blättchen vom Schmp. 95°; leicht löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser; wird von kochendem Wasser nicht zersetzt Freie Säure bildet kleine, gelbliche Blättchen oder Nadeln, Schmp. 187°, löslich in Alkohol und in Wasser. Natriumsalz, kleine weisse Nadeln. Bariumsalz, farblose Blättchen.

Anhang.

Chinasäure betrachten W. F. Hillebrand und R. Fittig [1]) als Tetraoxyhexahydrobenzolcarbonsäure, $C^6H^7(OH)^4$-COOH, da es Ihnen gelungen den prachtvoll krystallisirenden, bei 135° schmelzenden Tetracetylchinasäureäther zu erhalten. Er bildet, aus Aether krystallisirend, grosse, prachtvoll ausgebildete, vollständig wasserhelle Krystalle des rhombischen Systems und zeigt eine schöne sphenoïdische Hemiëdrie. Rauchende HBr bildet mit Chinasäure kein einfaches Derivat. Bei 130° bilden sich Benzoësäure und Protocatechusäure.

Styrolgruppe.

Seine Untersuchungen über die chemischen Verbindungen im **flüssigen Storax** hat W. von Miller [2]) in zwei Abhandlungen nunmehr ausführlich beschrieben. Er gibt als die Bestandtheile des flüssigen Storax ausser Styrol, Zimmtsäure und Styracin noch an: Zimmtsäurephenylpropyläther, Zimmtsäureäthyläther, eine nach Vanillin riechende und sich mit sauren schwefligsaurem Natrium verbindende, krystallisirbare Substanz vom Schmp. 65° (Aethylvanillin? sehr geringe Menge), ein diese begleitender, harziger Körper, dessen Zusammensetzung wegen zu grosser Unbeständigkeit nicht ermittelt werden konnte (nicht sehr grosse Menge), zwei alkoholartige Körper — α- und β-Storesin (sehr grosse Menge), Zimmtsäureäther dieser Alkohole (nicht unbeträchtliche Menge) und Natriumverbindung von Storesin (sehr geringe Menge).

Optisches Drehungsvermögen des **Styrols** [Berthelot [3])].

Metanetholcampher hat P. Perrenoud [4]) durch gleichzeitiges

1) Berl. Ber. **10**, 523.

2) Ann. Ch. **188**, 184; **189**, 338; s. auch Jahresber. f. r. Ch. 1876, 296.

3) Compt. rend. **85**, 1191; vrgl. auch Jahresb. f. r. Ch. 1876, 249.

4) Ann. Ch. **187**, 63. P. P. scheint eine Arbeit von Carl Hoffmann über Metanethol nicht gekannt zu haben, in

Erhitzen reinen Anethols mit Chlorzink und Destillation der gebildeteten Producte mit Wasserdämpfen dargestellt. Er gibt ihm wie Gerhardt die gleiche Formel wie dem Anethol, hält es aber für ein Polymeres, also n($C^{10}H^{12}O$); eine Dampfdichtebestimmung liess sich nicht ausführen. Der reine Metanetholcampher stellt sehr dünne, bis mehrere Mm. lange, seideartig glänzende Nadeln dar, die oft wie Asbest verfilzt, oft zu grossen Büscheln gruppirt sind. In polarisirtem Licht zeigt er ganz prachtvolles Farbenspiel. Er schmilzt bei 132° und siedet über 300° unter theilweiser Zersetzung, sublimirt aber schon bei ca. 115 bis 120°, ohne indess mit Wasserdämpfen von 100° überzugehen. Er ist sehr leicht in siedendem Eisessig, schwieriger in heissem Aether oder Alkohol, gut in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, concentrirter Schwefelsäure (unter Bildung einer Sulfosäure), wenig in kaltem Aether löslich und wird aus letzterem Lösungsmittel durch Alkohol abgeschieden; unlöslich ist er in Natronlauge. Er ist ziemlich reactionsfähig. Salpetersäure wirkt schon bei ca. 10° auf die chloroformische Lösung ein, ein krystallinisches Product liefernd. Brom gibt in ebensolcher Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Substitutionsproducte. Alkoholisches Kali mit Metanetholcampher in geschlossenen Röhren auf 200° erhitzt, scheint die Bildung schwacher Säuren oder phenolartiger Körper zu veranlassen. Chromsäure oder Chromsäuremischung verbrennen Metanetholcampher vollständig; unter den Producten konnte nur Essigsäure nachgewiesen werden.

Metanetholcamphersulfosäure, $C^{10}H^{11}OSO^{3}H$, hat P. Perrenoud durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Metanetholcampher erhalten. Das Calciumsalz bildet grosse, rechtwinkelige, fettglänzende Platten, welche viel Krystallwasser enthalten; es hat nach dem Trocknen bei 120 bis 130° die Formel $(C^{10}H^{11}OSO^{3})^{2}Ca + H^{2}O$. Ein Bariumsalz krystallisirt in dicken, millimeterlangen, concentrisch gruppirten, sehr glänzenden, luftbeständigen Säulen. In absolutem Alkohol sehr wenig, in gewöhnlichem dagegen mehr, jedoch viel schwerer als das Calciumsalz löslich, leicht löslich in Wasser. Hat bei 120° getrocknet die Formel $(C^{10}H^{11}SO^{3})^{2}Ba + H^{2}O$. Chlorid, $C^{10}H^{11}OSO^{2}Cl$, aus dem in schönen Nadeln krystallisirenden Natriumsalz und PCl^{5}, krystallisirt aus Eisessig in schönen, dicken Säulen; Schmp. 182 bis 183°. Gibt beim längeren Kochen mit Eisessig unter Dunkelfärbung eine chlorfreie, in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Auf eine Mittheilung E. Erlenmeyer's über die Constitu-

welcher die oben beschriebene Sulfosäure gleichfalls beschrieben ist. Allerdings ist die Arbeit von C. H. nur als Dissertation veröffentlicht worden. Jedoch findet sich im Jahresbericht f. r. Ch. 1874, 406 ein Auszug aus dieser Abhandlung.

tion des **Radicals** C^3H^5 im *Eugenol* und *Anethol*, welche wesentlich eine Besprechung diesbezüglicher Arbeiten *Tiemann's* enthält sei verwiesen [1]).

A. Cahours [2]) beschreibt folgende **Eugenolderivate**: Propyleugenol, $C^6H^3\begin{matrix}-OCH^3\\-OC^3H^7\\-C^3H^5\end{matrix}$, aus Eugenol, Kalilauge und normal Propyljodid. Bewegliche Flüssigkeit; spec. Gew. 1,0024 bei 16°; Sdp. 263 bis 265°. Brom und rauchende Schwefelsäure wirken darauf ein. Bei Oxydation mit $KMnO^4$ entsteht *Methylpropylprotocatechusäure*, $C^6H^3\begin{matrix}-OCH^3\\-OC^3H^7\\-COOH\end{matrix}$, krystallisirt aus Wasser in Nadeln, welche mit Sand und Baryt destillirt das bei 240 bis 245° siedende, flüssige, aromatisch riechende *Methylpropylbrenzcatechin* liefern. Oxydirt man Propyleugenol mit Salpetersäure so erhält man *Nitromethylpropylbrenzcatechin* neben *Nitromethylpropylprotocatechusäure*. Das erste bildet perlmutterglänzende Blättchen, die letztere glänzende, hellgelbe Prismen.

Isopropyleugenol analog der vorigen Verbindung dargestellt; spec. Gew. 0,199 bei 17°, Sdp. 252° bis 254°. *Butyleugenol*, spec. Gew. 0,985 bei 15°; Sdp. 272 bis 274°; gibt bei Oxydation mit $KMnO^4$ *Methylbutylprotocatechusäure*. *Amyleugenol*, spec. Gew. 0,976, Sdp. 283 bis 285°, gibt mit $KMnO^4$ *Methylamylprotocatechusäure*. *Hexyleugenol*, Sdp. 296 bis 300°. *Allyleugenol*, spec. Gew. 1,018 bei 15°, Sdp. 267 bis 270°. *Benzyleugenol*, nicht unzersetzt destillirbar. *Aethyleneugenol*, $C^6H^3\begin{matrix}-OCH^3\\-OCH^2\text{-}CH^2O-\\-C^3H^5\end{matrix}\begin{matrix}CH^3O-\\C^6H^3\\C^3H^5-\end{matrix}$, perlmutterglänzende Schüppchen, Schmp. 89°; gibt mit $KMnO^4$ *Aethylenmethylprotocatechusäure*, $C^6H^3\begin{matrix}-OCH^3\\-OCH^2\text{-}CH^2O-\\-COOH\end{matrix}\begin{matrix}CH^3O-\\C^6H^3\\COOH-\end{matrix}$, krystallinisch; es werden mehrere Zersetzungen beschrieben, die jedoch sämmtlich keine unzweifelhaften Resultate ergeben haben. Wie Aethylenbromid mit Eugenol und Kalilauge das Aethyleneugenol liefert, entsteht aus Trimethenbromid, Eugenol und Kalilauge *Propyleneugenol*, farblose Prismen, Schmp. 82,5°, woraus durch Oxydation die *Propylenmethylprotocatechusäure* gebildet wird. Gewöhnliches Propylenbromid liefert mit Eugenol ein bei 56—58° schmelzendes *Propyleneugenol*.

1) Berl. Ber. **10**, 628.

2) Compt. rend. **84**, 151; 1195.

Aceteugenol, $C^6H^3\begin{cases}C^3H^5\\OCH^3\\OC^2H^3O\end{cases}$, wird nach Ferd. Tiemann und Nagajosi Nagai[1]) erhalten, beim 3—4stündigem Kochen gleicher Gewichtsmengen Eugenol und Acetanhydrid und Destillation des Productes, wo bei 270° das Aceteugenol übergeht. Es bildet durchsichtige, farblose Krystalle, schmilzt bei 30 bis 31°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, ist in Wasser und verdünnter, kalter Kalilauge unlöslich und wird von siedender Alkalilauge in Eugenol und Essigsäure zerlegt. Conc. Schwefelsäure löst es mit tief rother Farbe auf. Bei Oxydation mit übermangansaurem Kalium liefert es Acetvanillin und Acetvanillinsäure und je nach den Bedingungen auch noch Acetalphahomovanillinsäure (s. diese).

Wie Perkin (s. p. 420) so haben auch F. Tiemann und Herm. Herzfeld[2]) aus Benzaldehyd, Natriumacetat und Acetanhydrid **Zimmtsäure** und zwar in reichlicher Menge erhalten. Aus 15 Gr. C^7H^6O erhielten Sie 8 Gr. reine Zimmtsäure. Vrff. verbreiten sich ausführlich über die Reaction, der die Zimmtsäure ihre Entstehung verdankt.

E. Erlenmeyer[3]) theilt mit, dass Er beobachtet, wie **Zimmtsäureäthyläther** beim längeren Aufbewahren freiwillig in eine grün und roth opalisirende Gallerte übergehe, die Er für polymerisirten Zimmtsäureäthyläther hält. E. E. wollte daraus durch Verseifen polymere Zimmtsäure bereiten, bemerkte aber, dass die Substanz weder von alkoholischem Kali beim Kochen, noch von rauchender Salzsäure bei 120 bis 130° verseift wird. Bei der trocknen Destillation tritt Zersetzung ein, wobei Zimmtsäure, Zimmtsäureäthyläther, Styrol und Polymere des letzteren erhalten werden.

Seine Bildung aromatischer Nitrosäuren [4]) hat F. Fittica[5]) auch auf Zimmtsäure ausgedehnt und sowohl **o-** als auch **p-Nitrozimmtsäure** erhalten. Ebenso hat Er aus Benzaldehyd und Aethylnitrat das Aldehyd seiner vierten Nitrosäure erhalten. Dieses Aldehyd ist flüssig, riecht sehr schwach nach Benzaldehyd und gibt bei Oxydation die vierte Nitrobenzoësäure [6]).

Zur Trennung der bei **Nitrirung der Zimmtsäure** entstehenden **o- und p-Nitrozimmtsäure** von einander werden beide Säuren ätherificirt und die Aether durch Krystallisation getrennt. Reducirt man den o-Nitrozimmtsäureäther mit alkoholischem Schwefelammonium so entsteht Carbostyrol. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in

---

1) Berl. Ber. **10**, 202.
2) Berl. Ber. **10**, 68.
3) Münch. Ber. 1877, 276.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 273.
5) Berl. Ber. **10**, 489.
6) Berl. Ber. **10**, 1630.

grossen, glänzenden Prismen. Schmp. 199 bis 200°. Dieselbe Verbindung bildet sich nach Thomas M. Morgan[1]) auch bei Reduction der o-Nitrozimmtsäure selbst. Sie ist nach Th. M. M. zu betrachten als ein Imid der folgenden Formel: $C^6H^4\langle{NH-CO \atop CH=CH}\rangle$. Nach Chiozza soll sich beim Erhitzen von Carbostyrol mit Basen eine ölige Base C^8H^7N bilden. Th. M. M. vermuthete, dass dies Indol sei und erhielt in der That, als er Carbostyrol mit Kalihydrat oder besser mit Natronhydrat kurze Zeit bis nahe zur Rothgluth erhitzte Anilin und Indol, die sich leicht von einander trennen liessen. Doch gelang es ihm immer nur, das Indol durch qualitative Reactionen nachzuweisen. Bei dem oben beschriebenen Versuch der Trennung der o- von der p-Nitrozimmtsäure entstand alle Male neben den beiden Aethern noch ein anderer Körper. Rein gewonnen wurde dieser letzterer jedoch erst nach der Reduction der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure. Die Reactionsmasse wurde zu diesem Zwecke wiederholt mit Aether ausgezogen und da Zinn in den Aether gegangen, wird dieses durch Zink ausgefällt, alsdann der Aether verdampft der Rückstand in Natronlauge gelöst, die Lösung mit CO^2 behandelt, so Carbostyrol ausgefällt und das Filtrat hievon zur Trockne verdampft. Aus dem resultirenden Natriumsalz konnte durch Salzsäure ein gelber Niederschlag gefällt werden, der sich im Ueberschuss der Säuren wieder löste und aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirte. Diese Substanz nennt Morgan o-Amidophenylglycerinsäure. Er gibt ihr die Formel $C^6H^4\langle{NH^2 \atop CHOH-CHOH-COOH}$.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert die Säure Acetat und Salicylat. Die Säure scheint Salzsäure zu absorbiren, denn die gelben Krystalle werden in Salzsäuregas weiss und unlöslich in Alkohol. Die weissen Krystalle können aus Salzsäure umkrystallisirt werden, liefern aber beim Erhitzen mit Wasser wieder die gelbe Verbindung. Die Säure schmilzt bei 218° unter theilweiser Zersetzung und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Ihre Lösungen fluoresciren grün. Das Bariumsalz krystallisirt aus Alkohol in gelben, Kalium- und Natriumsalze in fast farblosen Krystallen. Die Salze mit Säuren wurden noch nicht untersucht.

Die Bildung des Cumarins, der Zimmtsärre und andrer analoger Säuren aus aromatischer Aldehyden beschreibt W. H. Perkin[2]). Wird Benzaldehyd mit Essigsäure-Anhydrid und essigsaurem Natrium gekocht, so bildet sich Zimmtsäure. Dieselbe tritt auf, auch wenn für das essigsaure Salz das Valerat, oder ein ähn-

---

1) Ch. News **36**, 269.

2) Ch. Soc. J. 1877 April.

liches Salz, substituirt wird. Nimmt man dagegen Benzaldehyd, propionsaures Natrium und Propionsäure-Anhydrid, so resultirt Phenylcrotonsäure, C^6H^5_C^3H^4_COOH, in bei 82° zu einem klaren Oele schmelzenden, in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslichen schiefen Krystallen. Das Bariumsalz, $C^{20}H^{18}BaO^4$ + aq. ist ein weisser, in Wasser schwer löslicher, in prächtigen faser-ähnlichen Formen krystallisirender Körper. Mit Buttersäure-Anhydrid und buttersaurem Natrium auf 180° erhitzt, giebt Benzaldehyd Phenylangelicasäure, C^6H^5_C^4H^6_COOH. Dieselbe krystallisirt in kleinen Nadeln, schmilzt bei 104°, löst sich leicht in Alkohol und in heissem Petroleumäther, aber nur schwer in kochendem Wasser, aus welchem sie sich beim Erkalten abscheidet. Sie verflüchtigt sich theilweise mit Wasserdampf beim Kochen der Lösung. Ein Silbersalz ist von P. dargestellt, dessgleichen Phenylangelylchlorid $C^{11}H^{11}OCl$. Letzteres wird durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylangelicasäure als ein gelbes Oel erhalten. Mit Ammoniak erhitzt wird es in Phenylangelamid verwandelt, einen in schönen prismatischen Krystallen auftretenden Körper, leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Petroleumäther. Schmelzpunkt 128°.

Isophenylcrotonsäure, $C^{10}H^{10}O^2$, resultirt beim Erhitzen eines Gemisches von Benzaldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Bernsteinsäure-Anhydrid, in der Form von farblosen Blättchen oder langen Nadeln. Schmelzpunkt 83°—84°. Aeusserst löslich in Alkohol.

P. studierte auch die Einwirkung des Cuminaldehyds, des Zimmtaldehyds, des Anisaldehyds und des Methylsalicylaldehyds auf Anhydride.

Cuminaldehyd mit essigsaurem Natrium und Essigsäure-Anhydrid fünf oder sechs Stunden lang auf 175° erhitzt, liefert Cumenylacrylsäure, $C^6H^4(C^3H^7)C^2H^2COOH$. Dieselbe krystallisirt in schönen schiefen Prismen oder Nadeln, schmilzt bei 157—158°, löst sich leicht in Alkohol und in Eisessig, ist aber schwer in Wasser löslich. Sie bildet mit rauchender Salpetersäure eine wohlkrystallisirende Nitroverbindung. Mit unterchloriger Säure behandelt liefert sie Phenylchlormilchsäure. Viele Salze der Cumenylacrylsäure sind von P. dargestellt. Dieselben werden entweder durch Wechselzersetzung oder durch Auflösen der betr. Oxyde in der Säure erhalten. Die Silberverbindung, $C^{12}H^{13}AgO^2$ ist, wenn trocken, stark electrisch.

Cumenylacrylchlorid, $C^{12}H^{13}OCl$ schmilzt bei 25°. Bei seiner Bereitung tritt ein Zersetzungsproduct auf, dessen Lösung schwach roth ist, und eine blutrothe Fluorescenz zeigt. Mit Ammoniak setzt sich das Chlorid leicht in Cumenylacrylamid um, ein in Wasser unlösliches weisses Pulver. Es krystallisirt aus Alkohol in Naphtalin ähnlichen Blättchen. Schmp. 186°. In verdünnter

Lösung wird es nicht durch Kalihydrat zersetzt. Mit Natriumamalgam in Gegenwart von Wasser reducirt bildet sich aus Cumenylacrylsäure mit Salzsäure abscheidbare Hydrocumenylacrylsäure oder Cumenylpropionsäure. $C^6H^4(C^3H^7)C^2H^4COOH$. Dieselbe ist leicht in heissem Alkohol, Petroleumäther und in Eisessig löslich, aber fast unlöslich in Wasser. Schmp. 70°. Sie löst sich in siedender Natriumcarbonatlösung. Die Silber-, Baryt- und Kalksalze werden als weisse Niederschläge, das Kupfersalz als blaugrüner Körper durch Fällen erhalten.

Wird Cumenylacrylsäure in einem langhalsigen Kolben vorsichtig gekocht, so destillirt ein bei 190° siedendes Oel über, Isopropylvinylbenzol, $C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\C^2H^3\end{cases}$. Dasselbe besitzt einen angenehm ätherischen Geruch. Es verharzt leicht in der Luft, mit Bildung von (wahrscheinlich) Metacinnamin.

Cuminaldehyd mit essigsaurem Natrium und Propionsäure-Anhydrid auf 180° erhitzt bildet Cumenylcrotonsäure $C^6H^4(C^3H^7)$ C^3H^4COOH, bei 90° schmelzend und leicht in Alkohol und in siedendem Petroleumäther löslich. Das Silbersalz, $C^{13}H^{15}AgO^3$ resultirte als käsiger weisser Niederschlag beim Fällen des Natriumsalzes mittelst salpetersaurem Silber.

Mit Buttersäure-Anhydrid und buttersaurem Natrium bildet Cuminaldehyd Cumenylangelicasäure, $C^6H^4(C^3H^7)C^4H^6COOH$. Schmp. 123°.

Durch Einwirkung von Zimmtsäurealdehyd auf Essigsäure-Anhydrid und $C^2H^3NaO^2$ bei 160 bis 170° resultirt Cinnamenylacrylsäure, $C^8H^7C^2H^2COOH$. Schmp. 165°. Leicht in Alkohol löslich, sich beim Erkalten in dünnen Plättchen abscheidend. Mit Chromsäure erhitzt wird sie zersetzt, und Zimmtsäurealdehyd destillirt über. Das Natriumsalz und die Silberverbindung sind in Wasser löslich, die Calcium-, Barium- und Magnesium-verbindungen resultiren durch Doppelzersetzung als weisse schwer lösliche Niederschläge. Das Kupfersalz ist ein hellgrüner, das Eisenoxydsalz ein hellbrauner Niederschlag.

Mit Phosphorpentachlorid bildet Cinnamenylacrylsäure Cinnamenylacrylchlorid, und dieses mit NH^3 behandelt liefert Cinnamenylacrylamid, $C^{11}H^9O(NH^2)$, ein in Wasser unlösliches aus Alkohol in platten Nadaln sich abscheidendes Product.

Hydrocinnamenylacrylsäure lässt sich leicht durch Reduction mittelst Natriumamalgam aus Cinnamenylacrylsäure als ein in Aether leicht lösliches Oel erhalten. Die Silberverbindung ist von P. dargestellt.

Zimmtsäurealdehyd, Natriumpropionat und Propionsäure-Anhy-

drid, auf 160°—165° erhitzt, liefern Cinnamenylcrotonsäure, $C^8H^7C^3H^4COOH$. Schmp. 157—158°. Krystallisisirt aus heissem Petroleumäther in schiefen, hellen Prismen, welche in der Luft undurchsichtig werden. Sie ist in Alkohol leicht löslich. Das Natriumsalz bildet sich beim Lösen der Säure in Natriumcarbonat. Es ist mässig löslich in Wasser, Calcium-, Barium- und Magnesiumsalze wurden als weisse, schwerlösliche Niederschläge durch Doppelzersetzung erhalten. Das Eisenoxydsalz ist hell graubraun, das Kupfersalz ein sehr hellgrüuer Niederschlag. Das Silbersalz $C^{12}H^{11}AgO^2$ ist rein weiss, nur wenig durch Licht geschwärzt. Es ist schwer in Wasser löslich.

1 Theil Natriumbutyrat, 2 Zimmtsäurealdehyd und 3 Buttersäure-Anhydrid auf 160—165° erhitzt lieferten Cinnamenylangelicasäure, $C^8H^7C^4H^6COOH$, Schmp. 125—127°. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Petroleumäther. Beim Zufügen einer geringen Menge von salpetersaurer Silberlösung zur Lösung des Natriumsalzes entsteht ein Niederschlag, der sich leicht im Ueberschuss des Natriumsalzes löst. Wird salpetersaures Silber im Ueberschuss zugefügt, so resultirt ein fast unlösliches Silbersalz, $C^{13}H^{13}AgO^2$.

Methyl-p-oxyphenylacrylsäure, $C^{10}H^{10}O^3$ oder $C^6H^4(CH^3O)C^2H^2COOH$ bildet sich aus Anisaldehyd, Essigsäure-Anhydrid und Natriumacetat. Die Säure schmilzt bei 171°, ist mässig löslich in Alkohol, aus welcher Lösung sie sich in schwach gelblichen Nadeln abscheidet. Sie löst sich auch leicht in Eisessig und siedendem Wasser. Zum Sieden erhitzt, zersetzt sie sich, und ein Oel, welches einen fenchelähnlichen Geruch besitzt, tritt auf. Mit Chromsäure bildet die Säure anscheinend Anisaldehyd. Das Natriumsalz erhält man durch Neutralisiren der Säure mit Natriumcarbonat. Es ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in seideglänzenden mikroskopischen Nadeln. Die Calcium-, Barium- und Strontiumverbindungen krystallisiren in weissen schwerlöslichen Nadeln, das Kupfersalz ist ein hellblaugrüner, das Eisenoxydsalz ein brauner Niederschlag. Die Silberverbindung $C^{10}H^9AgO^3$ ist schwer löslich.

Methyl-p-oxyphenylacrylchlorid, mittelst Phosphorchlorid und der obigen Säure erhalten, ist eine krystallinische bei 50° schmelzende Masse.

Methyl-p-oxyphenylacrylamid scheidet sich aus der Lösung des Chlorides in alkoholischer Ammoniaklösung in schuppigen, schwer löslichen, bei 186° schmelzenden Krystallen ab.

Mit Natriumamalgam reducirt liefert Methyl-p-oxyphenylacrylsäure Hydromethyl-p-oxyphenylacrylsäure oder Me-

thyl-p-oxyphenylpropionsäure, $C^{10}H^{12}O^2$ oder $C^6H^4(OCH^3)$ C^2H^4COOH, in fedrigen Krystallen.

Methyl-p-oxyphenylcrotonsäure resultirt beim Erhitzen von Anisaldehyd, Propionsäure-Anhydrid und Natriumpropionat auf 170—175°. Die Säure $C^{11}H^{12}O^3$, oder $C^6H^4(OCH^3)$ C^3H^4COOH, schmilzt bei 154°, löst sich ziemlich leicht in Alkohol und scheidet sich aus der Lösung in durchsichtigen, rechtwinkeligen Platten aus. Zum Sieden erhitzt tritt Zersetzung und Entwicklung eines anisähnlichen Geruchs ein, zweifellos von Anethol herrührend. Calcium-, Barium- und Silbersalze sind ebenfalls von P. dargestellt, das letztere von der Formel $C^{11}H^{11}AgO^3$.

Wird in obiger Reaction statt der Propionverbindung Buttersäure-Anhydrid und Natriumbutyrat angewendet, so entsteht Methyl-p-oxyphenylangelicasäure $C^{12}H^{14}O^3$ oder $C^6H^4(OCH^3)C^4H^6COOH$. Dieselbe schmilzt bei 123° zu einem farblosen Oel und krystallisirt beim Erkalten. Sie scheidet sich aus alkoholischer Lösung in Nadeln ab. Beim Sieden entwickelt sich Anisgeruch.

Methylsalicylaldehyd mit Essigsäure-Anhydrid und Natriumacetat auf 180° erhitzt bildet β-Methyl-o-oxyphenylacrylsäure oder Methylcumarsäure, $C^{10}H^{10}O^3 = (C^6H^4(OCH^3)$ C^2H^2COOH. Schmp. 182°. Mässig in Alkohol löslich, daraus in harten Prismen krystallisirend. Zum Sieden erhitzt liefert sie ein Oel von ganz verschiedenem Geruch desjenigen, welches bei der Zersetzung der Parasäure auftritt. Mit Kalihydrat geschmolzen wird sie zuerst gelb, wahrscheinlich unter Bildung von Cumarsäure und bei weiterem Erhitzen tritt Salicylsäure in grosser Menge auf. Mit Phosphorpentachlorid behandelt bildet sie ein Chlorid. Dieses von Ammoniak gelöst liefert das entsprechende, bei 191° schmelzende und aus Nadeln in Alkohol krystallisirende Amid. Das Calciumsalz schlägt sich als weisser, bald krystallinisch werdender Niederschlag nieder, wenn Calciumchloridlösung zu einer solchen des Natriumsalzes gefügt wird. Das Bariumsalz ist obigem ähnlich. Das Kupfersalz ist ein grüner, das Eisenoxydsalz ein hellbrauner Niederschlag. Das Silbersalz wurde der Formel $C^{10}H^9AgO^3$ entsprechend zusammengesetzt gefunden.

Methyl-o-oxyphenylcrotonsäure resultirt beim Erhitzen von Methylsalicylaldehyd, Propionsäure-Anhydrid und Natriumpropionat, $C^{11}H^{12}O^3$ oder $C^6H^4(OCH^3)C^3H^4COOH$. Sie krystallisirt in grossen blättrigen, in Benzol oder Alkohol leicht löslichen, bei 104° schmelzenden Krystallen. Das Calciumsalz aus verhältnissmässig starken Lösungen gefällt ist ein weisser Niederschlag, aus sehr verdünnten Lösungen scheidet es sich nach einiger Zeit in prächtigen Gruppen seideglänzender Nadeln ab. Das Bariumsalz

gleicht obigem. Das **Silbersalz**, zuerst amorph, wird beim Auswaschen krystallinisch.

Werden die entsprechenden Buttersäurederivate mit Methylsalicylaldehyd behandelt so entsteht **Methyl-o-oxyphenylangelicasäure**, $C^{12}H^{14}O^{3}$ oder $C^{6}H^{4}(OCH^{3})C^{4}H^{6}COOH$. Schmp. 105°. Leicht in Alkohol, viel schwerer in Petroleumäther löslich.

α-Methyl-o-oxyphenylacrylsäure, $C^{10}H^{10}O^{3}$ oder $C^{6}H^{4}(OCH^{3})C^{2}H^{2}COOH$ wird als Methyläther erhalten beim Erhitzen des beim Behandeln von Cumarin mit Natriumhydrat erhaltenen Produktes mit Methyljodid. Von der oben beschriebenen **β-Säure** unterscheidet sich die α-Verbindung durch den Schmelzpunkt (88 bis 89°), grössere Löslichkeit in Alkohol etc. Sie krystallisirt in glänzenden, an der Luft matt werdenden Krystallen. Das **Natriumsalz** ist äusserst leicht in Wasser löslich und trocknet zu einer gummiartigen Masse ein. Das **Kupfersalz** ist ein gelblich grüner Niederschlag, die **Eisenoxydverbindung** hellbraun. Das **Silbersalz** ist ein krystallinisches Pulver.

Durch Erhitzen des Methylderivates wird die α-Verbindung in die β-Verbindung übergeführt. Durch Behandeln der α-Säure mit Phosphorchlorid wird ebenfalls β-Säure erzeugt.

Aus den oben beschriebenen **Homologen** der **Zimmtsäure** stellt W. H. Perkin [1]) **cinnamenähnliche Kohlenwasserstoffe** dar. Die Säuren werden zuerst in Hydrobrom-additionsproducte übergeführt und die so erhaltenen Derivate mit Natriumcarbonat zersetzt.

Hydrobromcumenylacrylsäure, $C^{12}H^{15}BrO^{2}$ oder $C^{6}H^{4}\begin{cases}C^{3}H^{7}\\CH^{2}\text{–}CHBr\text{–}COOH\end{cases}$, stellt in Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Krystalle dar. Schmp. 84 bis 87°. Gibt **Isopropylvinylbenzol**, Sdp. 203 bis 204°, wobei eine beträchtliche Menge desselben polymerisirt wird; spec. Gew. bei 15° 0,8902. Einige Stunden lang auf 150° erhitzt wird es in eine feste durchsichtig glasige Masse verwandelt. Diese polymere Verbindung ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und ohne Zersetzung flüchtig. Chromsäure ist ohne Einwirkung auf den Kohlenwasserstoff, während derselbe mit explosionsartiger Heftigkeit durch rauchende Salpetersäure oxydirt wird. Mit Brom und Wasser geschüttelt bildet sich **Isopropylvinylbenzoldibromid**. Schmp. 71°. Dieses mit Kalilösung behandelt verliert Bromwasserstoff, unter Bildung eines schweren, öligen Körpers, $C^{11}H^{13}Br$. **Hydrobromcumenylcrotonsäure**, $C^{13}H^{17}BrO^{2}$, schmilzt bei 148° bis 150° unter theilweiser Zersetzung. Mit Kali behandelt bildet sie **Isopropylallylbenzol**, $C^{6}H^{4}(C^{3}H^{7})\text{–}CH{=}CH\text{–}CH^{3}$,

1) Ch. Soc. J. 1877, **1**, 660.

eine bei 229° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. bei 15° 0,8900. Auf 160—200° erhitzt scheint dieser Kohlenwasserstoff keine Veränderung zu erleiden. Durch Einwirkung von Brom erhält man ein Dibromid, $C^{12}H^{16}Br^2$, in Gestalt eines prächtig krystallinischen, bei 59° schmelzenden Körpers, welcher in Alkohol, Aether und Petroleumäther leicht löslich ist. Aus Hydrobromcumenylangelicasäure, $C^{14}H^{19}BrO^2$ lässt sich auf beschriebene Weise Isopropylbutenylbenzol $C^{13}H^{18}$ erhalten, bei 242—243° siedend, spec. Gew. 0,8875. Ein Dibromid ist von P. dargestellt. Allylbenzol, C^9H^{10}, Sdp. 174—175°, spec. Gew. 0,9180 und Butenylbenzol, $C^{10}H^{12}$, bei 186° siedend, und die entsprechenden Dibromide sind ebenfalls von P. beschrieben worden. Durch gelindes Sieden der Methyl-p-oxyphenylacrylsäure erhielt Perkin ein Oel, $C^9H^{10}O$, bei 201° siedend, für welches er den Namen p-Vinylanisoïl vorschlägt. Die Endsilbe Ol, wie in Anisol, hält er für ungeeignet, weil schon für Phenole in Anspruch genommen. Methyl-p-oxyphenylcrotonsäure liefert reines Anethol oder p-Allylanisoïl. Auch p-Butenylanisoïl wurde erhalten, als eine bei 17° schmelzende, bei 242° siedende krystallinische Substanz. Spec. Gew. bei 30° 0,9733.

Cumarsäure und **p-Cumarsäure** siehe pag. 355.

Acetyl-o-cumarsäure, $C^6H^4\langle{}^{CH=CH-COOH}_{OC^2H^3O}$, haben Ferd. Tiemann und Herm. Herzfeld[1]) durch Erhitzen von Salicylaldehyd (3 Thle.), Acetanhydrid (5 Thle.) und Natriumacetat (4 Thle.) dargestellt. Nebenbei bildet sich Cumarin. Die Verbindung krystallisirt in weissen Nadeln, wässerige Lösungen werden beim längeren Sieden unter Bildung von Essigsäure zersetzt. Schmp. 146° (uncorr.) Gibt beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge Kaliumacetat und das Kaliumsalz der o-Cumarsäure, $C^6H^4\langle{}^{CH=CH-COOH}_{OH}$, deren Schmelzpunkt übereinstimmend mit Perkin bei 207 bis 208° gefunden wurde. Wasserstoff führt diese in Hydro-o-cumarsäure, $C^6H^4\langle{}^{CH^2-CH^2-COOH}_{OH}$, Zwenger's Melilotsäure[2]) über, deren Schmelzpunkt bei 82 bis 83° liegt. Da diese Hydrosäure in ihrem Schmelzpunkt wesentlich abweicht von dem der Hydro-p-cumarsäure so sind F. T. und H. H. geneigt ihre frühere Vermuthung aufzugeben, wonach o- und p-Cumarsäure nur ein einziges chemisches Individuum darstellen (siehe pag. 356). Erhitzt man Acetyl-o-cumarsäure längere Zeit über ihrem Schmelzpunkt, so zersetzt sie

1) Berl. Ber. **10**, 283.

2) Ann. Ch. Ph. Suppl. **8**, 28.

sich unter Bildung von Cumarin. Die Abspaltung von Wasser aus der o-Cumarsäure durch Erhitzen behufs Bildung von Cumarin gelang nicht, da die Zersetzungstemperatur zu hoch liegt.

p-Cumarsäure, siehe pag. 356.

Diphenylgruppe.

Beim Chloriren von geschmolzenem **Diphenyl** in Gegenwart von Antimonpentachlorid hat J. G. Kramers[1]) erhalten: o-Chlordiphenyl, p-Chlordiphenyl und p-Dichlordiphenyl.

o-Chlordiphenyl, $C^{12}H^{9}Cl$, krystallisirt in monoklinen Doppelpyramiden. Schmp. 34°; Sdp. 267 bis 268°. In Benzol zerfliesslich unter bedeutender Abkühlung, auch in Petroleumäther sehr löslich; gibt bei Oxydation mit CrO^{3} in Eisessig o-Chlorbenzoësäure.

p-Chlordiphenyl, Schmp. 75,5°; Sdp, 282°[2])

p-Dichlordiphenyl, Schmp. 148°; Sdp. 315°[2])

p-Dinitroazoxydiphenyl,
$$\begin{array}{ccc} C^{6}H^{4}\text{–}NO^{2} & & C^{6}H^{4}NO^{2} \\ | & & | \\ C^{6}H^{4}\text{–}N & \text{–} & N\text{–}C^{6}H^{4} \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & O & \end{array}$$
, erhielt Heinrich Wald[3]) bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von p-Dinitrodiphenyl; es ist ein ziegelrothes, krystallinisches Pulver, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in kochendem Anilin. Schmp. 255°; bei höherer Temperatur zersetzt sich der Körper unter Abscheidung von Kohle und Entwicklung gelber Dämpfe; löst sich in conc. Schwefelsäure mit schön tiefrother Farbe auf; gibt beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure eine gelbe, in Alkohol und Aether unlösliche, in Benzol lösliche Verbindung. Reduction mit Zinn und Salzsäure erzeugt Benzidin.

Isodinitroazodiphenyl,
$$\begin{array}{cc} C^{6}H^{4}\text{–}NO^{2} & C^{6}H^{4}NO^{2} \\ | & | \\ C^{6}H^{4}\text{–}N\text{–} & N\text{–}C^{6}H^{4} \end{array}$$
, entsteht nach H. W. aus Isodinitrodiphenyl bei Reduction mit Natriumamalgam in Alkohol, woraus beim Erkalten als gelbes Pulver fallend. In Chloroform und Benzol leicht löslich; Schmp. 187°. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit braunrother Farbe.

Carbazol fand Othmar Zeidler[4]) in mehreren Sorten Rohanthrazen. Schmp. findet Er bei 245°, den des Pikrates bei 186°;

---

1) Ann. Ch. **189,** 142.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1874. 410.
3) Berl. Ber. **10,** 137.
4) Wien. Ber. **76,** II. July 1877.

ausserdem fand O. Z. das Carbazol fluorescirend. Durch Einwikung von salpetriger Säure auf Carbazol (KNO^2 und Säure) wurde **Nitrosocarbazol** bereitet.

Das Nitrosocarbazol $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\rangle N\text{–}N{=}O$ stellt zolllange, goldglänzende, flache Nadeln von rein gelber Farbe dar, welche im Haarröhrchen bei 82° (uncorr.) schmelzen, ohne sich zu zersetzen. Beim Sublimiren tritt grösstentheils Zersetzung ein. Auf Platinblech erhitzt, brennt die Substanz unter Zurücklassung schwer verbrennlicher Kohle ruhig ab. Sie ist in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform in der Kälte schon reichlich löslich, in Eisessig, Benzol und besonders in Alkohol in der Hitze bedeutend löslicher als in der Kälte, wesshalb am besten Alkohol zum Umkrystallisiren verwendet wird. Interessant ist, dass der Körper mit einiger Vorsicht aus Eisessig umkrystallisirt werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden, während dies, wie schon erwähnt, aus Alkohol der mit Essigsäure angesäuert ist, nicht geschehen kann. Was sein Verhalten gegen Reagentien betrifft, so stimmt dieses mit der obigen Strukturformel überein: In alkoholischer Lösung mit Salzsäure vermischt, tritt eine dunkelrothe Färbung ein und auf Wasserzusatz fällt der Körper scheinbar unverändert, erwärmt man aber die alkoholische Lösung mit Salzsäure, so tritt bei Wasserzusatz jener obenerwähnte blaugrüne Niederschlag auf. In Salpetersäure löst sich der Körper mit grüner Farbe, in alkoholischer Lösung, mit Salpetersäure versetzt, wird er zuerst grün, beim Erwärmen roth, und Wasser fällt gelbe Nitroproducte wahrscheinlich des Carbazols, indem die NO-Gruppe eliminirt wird. In Schwefelsäure löst er sich mit dunkelgrüner Farbe, welche beim Erwärmen im Wasserbade in Blaugrün übergeht. Salpetrige Säure entweicht. Auf Wasserzusatz scheidet sich ein dunkelgrüner Niederschlag ab, der in Wasser theilweise mit grüner Farbe löslich ist; diese Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkalien schmutzigviolett. Es ist jedenfalls derselbe Körper der aus Carbazol mit Schwefelsäure und Salpetersäure entsteht, nur in reinerem Zustande. Durch Kochen mit Wasser wird das Nitrosocarbazol fast nicht angegriffen, beim längeren Erhitzen mit Alkohol oder wässrigem Alkohol wird die NO-Gruppe eliminirt unter Rückbildung von Carbazol, auf Säurezusatz erfolgt diese Zersetzung schon beim einmaligen Aufkochen, eine Zersetzbarkeit, die ihren Grund wohl in dem so schwach basischen Charakter des Carbazol hat, wie sie ja O. **Fischer**[1]) durchwegs bei Nitrosaminen, welche ein Säureradical enthalten, beobachtet hat. Mit alkoholischer Kalilauge färbt sich das Nitrosocarbazol

1) Berl. Ber. **9**, 463; **10**, 959.

blutroth, welche Färbung durch Erwärmen noch vermehrt wird. Von wässeriger Kalilauge wird es in der Kälte nicht angegriffen, beim Erwärmen tritt ebenfalls rothe Farbe, aber schwächer auf und gleichzeitig bildet sich eine asphaltartige Masse, während auf Zusatz von HCl Kohlensäure entweicht. Durch wässriges sowie alkoholisches Ammon wird keine Veränderung bewirkt. Durch Natriumamalgam wird der in Alkohol gelöste Körper zuerst roth, allmälig scheidet sich ein schmutzig weisser Niederschlag ab; durch zeitweiligen Salzsäurezusatz wird die Reaction beschleunigt. Das gereinigte Product erwies sich als Carbazol. Ebenso erhält man bei Reduction mit Zinn und Salzsäure Carbazol, ebenso durch Schwefelammonium. Auch bei Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure wurde bis jetzt nur Carbazol erhalten, ohne dass es gelang, auch nur die partielle Bildung einer Hydrazinverbindung zu beobachten, eine Erfahrung, welche O. Fischer bei seinen ein Säureradical enthaltenden Nitrosaminen machte. Die Liebermann'sche Farbenreaction mit Phenol und Schwefelsäure konnte nicht beobachtet werden, wohl nur wegen der durch Schwefelsäure bewirkten, sogleich eintretenden grünen Färbung. Bildung, Analyse und Verhalten bezeichnen also den besprochenen Körper als Nitrosocarbazol, womit nebst dem übrigen Verhalten des Carbazols wohl als erwiesen betrachtet werden kann, dass dieses als Imidodiphenyl $\left.\begin{array}{l}C^6H^4\\ |\\ C^6H^4\end{array}\right\rangle NH$ aufzufassen sei. Die verhältnissmässig leichte Rückbildung von Carbazol ist durch den indifferenten Charakter desselben, der es auch verhindert mit Säuren Salze zu geben und die Bildung des Acetylproduktes so schwierig macht, erklärt.

C. Loring Jackson [1]) hatte eine Base beschrieben, welche Er aus den Nebenproducten der Anilinfabrikation abgeschieden hatte. Th. Carnelly [2]) hatte die Möglichkeit besprochen diese Base könne identisch sein mit dem von Ihm beschriebenen **Amidotolylphenyl**. C. L. J. zeigt jetzt [3]), dass Identität dieser beiden Verbindungen nicht besteht, sondern dass dieselben isomer sind.

Einer Abhandlung von A. Schmitz [4]) über **Fluoren** entnehmen wir Folgendes: Fluoren gibt beim Bromiren ein Dibromid $C^{13}H^8Br^2$, Schmp. 162—163° (Barbier 166 bis 167°) eine Bromverbindung, Schmp. 181° und ein öliges Product [5]). Krystallmessung des Dibromids siehe Abhandlung. Beim Nitriren entsteht $C^{13}H^8(NO^2)^2$, Nadeln, Schmp. 199 bis 201° unter Anwendung von conc. Salpetersäure, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht eine bei 210 bis 212° schmelzende

1) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 254.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 300.
3) Berl. Ber. **10**, 960; Sill. amer. J. [3] **13**, 449.
4) Inauguraldissertat., Strassburg 1877.
5) Vrgl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1874, 435.

Verbindung, $C^{13}H^{8}(NO^{2})^{2}$ [1]). A. S. hält es für sicher bewiesen, dass Fluoren identisch mit Diphenylenmethan aus Phenanthren ist.

Diphensäure. A. Schmitz [2]) beschreibt die Umwandlung der Diphensäure in Diphenylenketon, dessen Krystallform, sowie dessen Oxydation durch Chromsäuremischung, welche Benzoësäure, Kohlensäure und Wasser liefert; ferner die Ueberführung desselben in Diphenylcarbonsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat. A. S. erwähnt bei dieser Gelegenheit eine andere bei 193° schmelzende Säure, welche als Nebenproduct bei dieser Zersetzung erhalten wird, wenn nicht ganz reines Diphenylenketon angewendet wird, sondern solches welchem noch von seiner Darstellung her ein wenig einer rothen Substanz anhängt. Es wurden ferner beschrieben, Ba-, Ag-, K-salz und Aethyläther der Diphenylcarbonsäure, sowie deren Verhalten bei der Oxydation mit Chromsäuremischung, wobei sie nur CO^{2} und $H^{2}O$ liefert, während sie gegen Chamäleon beständig ist. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Benzol und CO^{2}. Salpetersäure nitrirt. Nitrosäure, $C^{12}H^{8}(NO^{2})COOH$, krystallisirt monoklin (Messung siehe Abh.) und schmilzt bei 221 bis 222°. Ba-salz und Ka-salz werden beschrieben.

Diphensäureanhydrid, Bildung, siehe pag. 132.

Dinitrodiphensäure, $C^{12}H^{6}(NO^{2})^{2}(COOH)^{2}+H^{2}O$, erhielt Reinhard Struve [3]) durch Oxydation des Dinitrophenanthrenchinons. Schmp. 250 bis 251° (uncorr.); schwierig rein zu erhalten. Es werden beschrieben Ba-salz $+6H^{2}O$, Silbersalz und Ammoniumsalz. Beim Erhitzen mit Natronkalk liefert die Säure Diamidodiphenyl. Schmp. 155 bis 157° [4])

Diphenylenglycolsäure. Erwärmt man Phenanthrenchinon mit Natronlauge in einer Schale, so färbt sich dasselbe, wie Graebe [5]) beobachtet hat, braungrün und geht zum Theil mit brauner Farbe in Lösung. Beim längeren Kochen wird die Lösung farblos, wobei das Auftreten von Diphenyl sich deutlich durch den Geruch erkennen lässt. Auf Zusatz von Säure scheiden sich jetzt schwach gefärbte Krystalle eines Körpers aus, der schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen rein ist und dann weisse Blättchen bildet, die bei 161 bis 162° schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn erst in der Wärme mit prachtvoll indigblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet. Alkalien

---

1) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 302.
2) Inauguraldissertat., Strassburg 1877; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1873, 359.
3) Berl. Ber. **10**, 75.
4) Wahl identisch mit der Verbindung, welche Schultz aus Diamidophenanthrenchinon erhielt (Jahresber. f. r. Ch. 1876, 343).
5) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 397.

lösen ihn leicht und ohne Färbung, aus der alkoholischen Lösung fällen ihn Säuren aus. Die Substanz ist $C^{14}H^{10}O^3 + {}^1/_2H^2O$. Bei 80° geht ${}^1/_2H^2O$ weg. Da die Säuren bei der Oxydation Diphenylenketon gibt so betrachten A. Baeyer und Caro[1]) dieselbe als Diphenylenglycolsäure, die sich bei Wasseraufnahme durch das Phenanthrenchinon unter molecularer Umlagerung nach folgender Gleichung gebildet hat:

$$\left\langle\begin{matrix} C^6H^4\text{–}CO \\ C^6H^4\text{–}CO \end{matrix}\right\rangle + H^2O = \left\langle\begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix}\right\rangle C \left\langle\begin{matrix} COOH \\ OH \end{matrix}\right. .$$

Phenanthrenchinon. Diphenylenglycolsäure.

Paul Friedländer[2]) hat die Diphenylenglycolsäure genauer untersucht. Er beschreibt zunächst Eigenschaften übereinstimmend mit B. und C.; erwähnt dann einige Salze (K, Na, Ba). Aethyläther $C^{14}H^9O^3C^2H^5$, Prismen, Schmp. 92°, aus Säure, Alkohol und Salzsäure. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt gibt die Diphenylenglycolsäure neben CO^2 und H^2O ein hauptsächlich aus Fluorenäther, $(C^{13}H^9)^2O$, bestehendes Harz. Letztere Zersetzung findet auch statt, wenn man die conc. Schwefelsäure ansäuert und die intensivblaue Lösung mit Wasser versetzt. Erhitzt man das Natriumsalz der Diphenylenglycolsäure auf 120° oder mit wässeriger Natronlauge auf 160° so entsteht neben CO^2 Fluorenalkohol. Verdünnte CrO^3 oxydirt Diphenylenglycolsäure zu Diphenylenketon. Trägt man die Säure, in Wasser suspendirt, unter heftigem Schütteln in Brom ein, so scheiden sich nach einiger Zeit glänzende Blättchen einer Dibromsäure, $C^{14}H^8Br^2O^3$ aus. Dieselben sind ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig und krystallisiren aus Eisessig in kleinen, verworrenen Nadeln, Schmp. 225°. Aethyläther der Dibromsäure, aus Säure, Alkohol und Salzsäure, bildet glänzende Prismen, Schmp. 150 bis 151°. Verdünnte CrO^3 oxydirt die Dibromsäure zu Dibromdiphenylenketon. Erhitzt man Diphenylenglycolsäure mit conc. HJ und rothem P auf 140° so entsteht **Diphenylenessigsäure**, $\left.\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\right\rangle CH\text{–}COOH$, oder Fluorencarbonsäure. Diese ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in Benzol, Aether und Alkohol, aus dem sie in kleinen, undeutlich ausgebildeten Krystallen sich abscheidet. Schmp. 220 bis 222°. Aethyläther, kleine harte Krystalle, Schmp. 165°. Die Säure spaltet sich beim Erhitzen über ihrem Schmelzpunkt glatt in Fluoren und CO^2.

---

1) Berl. Ber. **10**, 125. 2) Berl. Ber. **10**, 534.

Diphenylmethangruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Dioxydiphenylmethan (Carl Beck und W. Städel[1]). Wie schon vor längerer Zeit mitgetheilt wurde[2]) entsteht aus Diphenylmethan nach bekannten Methoden ein neues, zweisäuriges Phenol. Dieses neue Phenol stellt in reinem Zustand aus Wasser krystallisirt ein gelblichweisses, sehr voluminöses krystallinisches vollkommen luftbeständiges Pulver dar. Aus Wasser den Körper in bestimmten Krystallformen zu erhalten war nicht möglich, da beim Verdunsten der wässerigen Lösung unter dem Exsicator nur sehr dünne grosse Blätter erschienen. In Alkohol ist das Phenol in sehr beträchtlicher Menge löslich. Aus einer alkoholischen Lösung erhält man nach langsamem Verdunsten compacte Krystalle, die wahrscheinlich dem monoklinen Systeme angehören. Sehr leicht ist dasselbe in Aether, ziemlich leicht in Chloroform löslich, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Sein Schmelzpunkt ist 158°, bei höherer Temperatur sublimirt es, löst sich mit Leichtigkeit in Kalilauge, und wird aus der Lösung durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt. Mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung des Phenols eine braungelbe Trübung, die sich beim längeren Stehen an der Luft in eine purpurrothe Färbung umwandelt. Essigsaures Blei bewirkt eine Trübung, Bromwasser reichliche gelbe Ausfällung; auch in sehr verdünnter Lösung zeigte sich noch eine starke Trübung. Mit Wasserdämpfen ist das Phenol nicht flüchtig. Eine alkalische Lösung des Phenols färbt sich an der Luft rasch grün und wird schliesslich schwarzgrün. Giesst man dagegen eine mit Aether versetzte alkoholische Natronlauge in berechneter Menge zu einer ätherischen Lösung des Phenols, so erhält man farblose, krystallinische Niederschläge eines sauren Natriumsalzes, $C^{13}H^{10}\langle{}^{OH}_{ONa}$ oder eines neutralen Salzes $C^{13}H^{10}(ONa)^2$. Ein krystallinisches Bariumsalz liess sich aus der Lösung des Phenols in Barytwasser erhalten.. Die neutralen Anisole des Phenols wurden dargestellt durch Erhitzen der alkalisch-alkoholischen Lösungen des Phenols mit Jodäthyl oder Jodmethyl. — Der Aethyläther, $C^{13}H^{10}(OC^2H^5)^2$, stellt weisse Krystallblätter dar, die bei 48 bis 49° schmelzen und bei 330—340° sieden. Er ist ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Der Methyläther

1) Berl. Ber. **10**, 1837. 2) Berl. Ber. **9**, 562.

krystallisirt sehr schön. Die rein weiss schimmernden Schüppchen sind spec. schwerer als Wasser. Sie schmelzen bei 38—39°; lösen sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Der Essigäther, $C^{13}H^{10}(OC^{2}H^{3}O)^{2}$, entsteht durch directe Einwirkung von Chloracetyl auf Dioxydiphenylmethan und wurde dargestellt durch gelindes Erhitzen desselben mit überschüssigem Acetylchlorid im offenen Gefäss. Nach dem Verdunsten des überschüssig zugesetzten Acetylchlorides und dem wiederholten Umkrystallisiren des zurückbleibenden weissen Körpers aus Alkohol wurde der Aether in schön ausgebildeten farblosen Prismen erhalten. Er schmilzt bei 67—68°. Wässrige Kalilauge zersetzt ihn selbst beim Kochen kaum, alkoholische Kalilauge dagegen ziemlich rasch. Der Benzoësäureäther liess sich auch direct erhalten aus dem Dioxydiphenylmethan, indem dasselbe im Ueberschuss mit Benzoylchlorid erhitzt wurde, bis keine Salzsäure mehr entwich. Die klare Lösung hierauf kalt mit kohlensaurem Natron behandelt (zur Zersetzung des überschüssig zugesetzten Benzoylchlorides), der Rückstand abfiltrirt, ausgewaschen und in heissem Alkohol gelöst, gab den Benzoyläther in prachtvollen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 156° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer löslich, in Aether dagegen leichter löslich sind. Auch der Benzoësäureäther ist gegen Alkalien sehr beständig. Wie schon erwähnt, gibt Bromwasser in wässeriger Lösung des Phenols einen weissen Niederschlag einer Bromverbindung. Leicht lässt sich durch Zusatz von Bromwasser zu einer wässerigen Lösung des Phenols ein Tetrabromdioxydiphenylmethan, $C^{13}H^{8}Br^{4}O^{2}$, erhalten. Dasselbe stellt in reinem Zustand kleine in's Röthliche schimmernde Blättchen dar, die bei 250° schmelzen und in Alkohol und Aether sich lösen. Durch Wasser wird die Verbindung aus alkoholischer Lösung als ein seideglänzender Niederschlag abgeschieden. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich die Bromverbindung. Von kohlensaurem Natron wird sie leicht unter Kohlensäureentwicklung gelöst. Ein Addititionsprodukt, welches mit dem Namen Tetrabromdioxydiphenylmethanhydrobromid zu belegen wäre und das nach der Formel $C^{13}H^{9}Br^{5}O^{2}$ zusammengesetzt ist wurde in folgender Weise dargestellt und untersucht: In eine ätherische Dioxydiphenylmethanlösung tropfte man langsam Brom. Dasselbe wurde gelöst unter Bromwasserstoffentwicklung. Die Lösung dann bei niederer Temperatur (unter 0°) verdampft, lieferte unter Bromwasserstoffentwicklung eine gelbe Krystallmasse, die schnell abgepresst und dadurch analysirt wurde, dass man eine abgewogene Menge der Substanz mit alkoholischer Natronlauge am Rückflusskühler ½ Stunde lang erwärmte. Die Mischung hierauf mit Wasser verdünnt und mit Salpetersäure angesäuert (um etwaige Substitutionsprodukte zu ent-

fernen), schied wirklich einen schuppigen krystallinischen Niederschlag ab, der im Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich und aus alkoholischer Lösung in kleinen dünnen Krystallen erhalten werden konnte. Schmelzpunkt 220° bis 222°. Eine Analyse dieser Krystalle zeigte, dass dieselbe die Tetrabromverbindung waren. Im salpetersauren Filtrat wurde die Menge des gelösten Broms bestimmt. Es ergab sich, dass bei der Behandlung des Additionsproduktes mit alkoholischer Natronlauge so viel Brom in Lösung gegangen war, als der Abspaltung von 1 Mol. HBr entspricht. Dass nach dieser Abspaltung die Tetrabromverbindung übrig blieb wurde schon gezeigt. An der Luft entwickelt das Additionsprodukt reichlich Bromwasserstoff, in Alkohol löst es sich leicht unter Bildung von Bromäthyl, die Lösung scheidet beim Verdunsten Krystalle ab, die bei 218—224° schmolzen, und sich als die Tetrabromverbindung zu erkennen gaben. Aehnliche Fälle von Substitution und gleichzeitiger Anlagerung von HBr sind schon bekannt. Erst neuerdings hat M. Hercz unter dem Namen Dibrompalmitonhydrobromid [1]) eine solche Verbindung beschrieben. Trägt man in die essigsaure Lösung des Aethyläthers Chromsäure-Anhydrid in Eisessig gelöst ein so erhält man leicht ein Oxydationsprodukt, das Diäthoxybenzophenon,

$$CO{=}C^{12}H^{8}(OC^{2}H^{5})^{2},$$

Der oxydirte neue Körper unterscheidet sich wesentlich von dem Aethyläther. Sein Schmelzpunkt liegt bei 131°, särker erhitzt, sublimirt er vollständig. In Alhohol ist der Körper schwerer löslich, als der Aethyläther, kohlensaure Alkalien vermögen ihn nicht zu lösen. Aus der alkoholischen Lösung erhielt man den Körper einmal in compakten durchsichtigen Nadeln, die an der Luft bald milchig trübe wurden, auch lag der Schmelzpunkt um 8° niedriger: was wohl für einen Krystallwasser- oder Krystallalkoholgehalt der Substanz sprechen wird. Durch Umkrystallisiren lieferten die Nadeln den glimmerartig krystallisirenden Körper mit dem Schmelzpunkt 131°. Um zu entscheiden, in welcher Stellung die in dem neuen Phenol enthaltenen OH-Gruppen sich befinden, konnten verschiedene Versuche zweckmässig erscheinen. Die Oxydation, konnte man nach Analogien erwarten, würde aus einem symmetrisch construirten Körper eine Oxybenzoësäure liefern, während Benzoësäure oder eine Dioxybenzoësäure entstehen müssten, wenn die beiden Hydroxyle an einen der beiden Benzolkerne gebunden waren. Als Oxydationsmittel wurde schmelzendes Kalihydrat gewählt, welches bei Einwirkung auf das Phenol in Gegenwart von Luft dieselbe ziemlich glatt zersetzt in $C^{6}H^{5}OH$ und p-Oxybenzoësäure. Es wurde mit Sicherheit festge-

---

1) Jahresb. f. r. r. Ch. 1876, 165.

stellt, dass diese und nur diese Körper bei der Reaction entstehen. Die Zersetzung ist leicht verständlich. Zunächst wird wahrscheinlich die CH^2-Gruppe des neuen Phenols in CO verwandelt; es entsteht Dioxybenzophenon, welches wie alle aromatischen Ketone mit schmelzendem Kali leicht sich zersetst und wenn die beiden OH-Gruppe auf beide Benzolkerne vertheilt sind, Phenol und eine Oxybenzoësäure liefern muss. Ob nun aus diesem Versuch der Schluss gezogen werden darf, die beiden OH-Gruppen seien auf beide Benzolkerne vertheilt und weiter ob dieselben symmetrisch und gegen CH^2 in der Para-Stellung stehen bleibt noch weiterer Erwägung überlassen. Was zunächst die letzte Frage, die der Para-Stellung betrifft, so kann dieselbe nach Kolbe's neuesten vielfachen Erfahrungen über Umlagerungen beim Schmelzen mit Kalihydrat jedenfalls nicht sicher beantwortet werden. Auch die symmetrische Lage der beiden OH-Gruppen ergibt sich nicht mit der nöthigen Sicherheit. Ebenso könnte die Frage der Vertheilung der OH-Gruppen auf die beiden Benzolkerne nach neuesten Beobachtungen von Doebner an der Diphenyldisulfosäure unbeantwortbar erscheinen. Nach Allem möchte für das neue Phenol die Formel

$$\begin{array}{l} C^6H^4OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C^6H^4OH \end{array}$$

sehr wahrscheinlich sein.

Dioxydiphenylketon [Fr. Gail und W. Staedel[1])]. Benzoyläther des Dioxydiphenylketons, $CO{=}(C^6H^4{-}O{-}C^7H^5O)^2$, aus Benzoyläther des Dioxydiphenylmethans durch Oxydation mittelst CrO^3 in Eisessig erhalten, bildet weisse glänzende Blättchen, Schmp. 181—182°; leicht löslich in Eisessig und heissem Benzol, wenig löslich in Aether und in Alkohol. Dioxydiphenylketon, $CO{=}(C^6H^4{-}OH)^2$, aus der vorigen Verbindung durch Erwärmen mit der berechneten Menge alkoholischen Kali's, bildet aus Wasser krystallisirt Blättchen oder Nadeln, aus Alkohol compacte, wahrscheinlich monokline Krystalle; Schmp. 210°; löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig und in kohlensaurem Natrium. Essigäther des Dioxydiphenylketons, $CO{=}(C^6H^4OC^2H^3O)^2$, aus der vorigen Verbindung und Acetylchlorid, und durch Oxydation aus dem Essigäther des Dioxydiphenylmethans, krystallisirt aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln; Schmp. 152°.

Aethyläther des Dioxydiphenylketons. Aus Dioxydiphenylmethannatrium und Aethyljodid hatten Beck und Städel

1) Berl. Ber. **11**, 746.

(siehe oben) den Diäthyläther des Dioxydiphenylmethans dargestellt, welcher Ihnen bei der Oxydation den bei 130° schmelzenden, in Blättchen krystallisirenden neutralen Aether des Dioxydiphenylketons lieferte. Dieselbe Verbindung entsteht auch aus Dioxydiphenylketon, alkoh. KOH und C^2H^5J. Bei dieser letzteren Reaction bildete sich jedoch stets noch ein anderer aus Alkohol in compacten Krystallen ausschiessender Körper vom Schmp. 146—147°. Während sich der neutrale Aethyläther nicht in kalter Natronlauge löst, wurden die compacten Krystalle leicht davon aufgenommen. Sie scheinen den sauren Aethyläther vorzustellen.

Oxydationsproducte des Ditolyls beschreibt Thom. Carnelley[1]). Unreines, in der Darstellung des Tolyl-phenyls gewonnenes Ditolyl wurde der fractionirten Destillation unterworfen, und als Producte festes, bei 119—120° schmelzendes und in harten, weissen Platten krystallisirendes und zwei flüssige Ditolyle erhalten. Die Siedepunkte dieser letztern flüssigen Destillate befanden sich zwischen 270—280° und 280—290°. Diese Substanzen wurden mittelst Chromsäure und Eisessigsäure oxydirt. Starres Ditolyl ergab, bei unvollkommner Oxydation Tolylphenylcarbonsäure, $CH^3_C^6H^4_C^6H^4_COOH$. Dieselbe wurde rein dargestellt durch Verdünnen der essigsauren Lösung mit viel Wasser, Behandeln des Niederschlags mit Ammoniak und Praecipitiren der Lösung mit Salzsäure. Der Niederschlag, bei 100° getrocknet, wurde mit Alkohol ausgekocht, bis der Schmelzpunkt bei 243° constant war. Bei vollkommner Oxydation wird, nach Doebner[2]) starres Ditolyl in Diphenyldicarbonsäure übergeführt.

Die beiden flüssigen Verbindungen gaben durch Oxydation mittelst Chromsäure identische Produkte, nämlich ersteres bei unvollkommener Oxydation o-p-Tolyl-phenylcarbonsäure, dann o-p-Diphenyldicarbonsäure, und zuletzt Terephtalsäure. Der Schmelzpunkt der ersteren dieser Säuren ist 175°. Sie ist unlöslich in Wasser und in kaltem, aber löslich in heissem Alkohol. Sie bildet ein lösliches Ammoniaksalz, ein sehr schwer lösliches Barytsalz, und ein flockiges, weisses Silbersalz. Die zweite der Säuren sublimirt, ohne zu schmelzen, in kleinen Nadeln, und zersetzt sich unter Schwärzen bei ungefähr 130°. Sie ist schwer löslich in Alkohol und in Aether, ob heiss oder kalt.

Es folgt aus obigem, dass durch Einwirkung von Natrium auf p-Bromtoluol nur zwei isomere Ditolyle gebildet werden.

Aus Benzylalkohol und Borchlorid erhielt Const. Coun-

---

1) Ch. Soc. J. 1877, **2**, 653. 2) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 299.

cler [1]) unter starker Salzsäurentwicklung **Dibenzyl** neben viel schwarzen, nicht destillirbaren Nebenproducten.

Stilben, Darstellung siehe pag. 354.

Stilben bildet sich beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Benzylidenchlorid (s. d.) mit Zinkstaub.

Einige **Derivate des Dithymyltrichloräthans** beschreibt Emil Jäger [2]). Wird ein Gemische von Schwefelsäure und Essigsäure zu einem Gemische von Chloral und Thymol gefügt, so scheidet sich ein weisser harziger Niederschlag ab, welcher aus Alkohol in monoklinischen bei 194° schmelzenden Krystallen sich absondert, und aus Dithymyltrichloräthan besteht,

$$CCl^3CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{12}OH\\C^{10}H^{12}OH\end{matrix}\right. + C^2H^6O.$$

Mit starken Oxydationsmitteln behandelt liefert dieser Körper reines Thymochinon in gelben Krystallen.

Mit Zinkstaub reducirt bildet er Dithymyläthan, $CH^3CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{12}OH\\C^{10}H^{12}OH\end{matrix}\right.$ in grossen weissen abgerundeten Platten, Schmp. 180°; und Dithymyläthylen $CH^2{=}C\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{12}OH\\C^{10}H^{12}OH\end{matrix}\right.$ in nadelförmigen bei 170° schmelzenden Krystallen. Beide Derivate sind in den meisten Lösungsmitteln löslich, aber ganz unlöslich in Wasser.

Wird Dithymyläthylen in verdünnter alkoholischer Lösung mit Ferrocyankalium behandelt so bilden sich kleine grüne Krystalle von Dithymylchinhydronäther, $C^{44}H^{54}O^4$, Schmp. 214—215°, löslich in Toluol und Chloroform. Wird vor Zusatz des Ferrocyankaliums die Thymylätherlösung alkalisch gemacht, so erhält man einen flockigen rothen Niederschlag, welcher in Chloroform löslich ist und daraus in dunkelrothen Krystallen krystallisirt, welchen die Formel $C^{22}H^{26}O^2$ zukommt, Schmp. 215°. Dieselben sind Dithymylchinonäther.

Dimethylanilin und Benzaldehyd geben beim Erhitzen mit einander die Verbindung $C^6H^5{-}CH\left\langle\begin{matrix}C^6H^4N(CH^3)^2\\C^6H^4N(CH^3)^2\end{matrix}\right.$, Nadeln; Schmp. 92 bis 93°. Pikrat, $C^{23}H^{26}N^2 + 2C^6H^2(NO^2)^3OH$, schöne, gelbe Nädelchen, deren alkoholische Lösung gelbgrün ist. Chloroplatinat, $C^{23}H^{26}N^2 2HCl + PtCl^4$, weisser Niederschlag, an der Luft grün werdend. Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat oxydiren sich, besonders in alkoholischer Lösung an der Luft sehr leicht. Dimethylanilin und Furfurol geben eine schön krystallisirende Base, $C^{21}H^{24}N^2O$; Schmp. 70°. Bromdimethylanilin liefert mit Phtalsäure-

1) Berl. Ber. **10**, 1657. 2) Ch. Soc. J. 1877, März.

chlorid das **Phtaleïn des Monobromdimethylanilins,** $C^{24}H^{22}Br^{2}N^{2}O^{2}$. Farbstoff. Chlorhydrat, stahlblaue Nadeln $C^{24}H^{22}Br^{2}N^{2}O^{2}$ HCl. Ein anderes Chlorhydrat, $C^{24}H^{22}Br^{2}N^{2}O^{2}2HCl$ scheidet sich aus der Lösung in conc. Salzsäure beim Zusatz von Wasser als schmutzig grüner Niederschlag ab. Die freie Base ist schwach blauviolett gefärbt. Pikrat, grüner Niederschlag. Chloroplatinat, $2C^{24}H^{22}Br^{2}N^{2}O^{2}$ HCl + $PtCl^{4}$, indigoblaues, krystallinisches Pulver. (Otto Fischer [1])).

Bei Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung von Tetrachlormethan und Brombenzol erhielt J. Guareschi[2]) ausser in Alkohol löslichen Producten (Diphenyl, bei 61—62° und 82—84° schmelzenden Körpern und chlorhaltigen Verbindungen) das in Alkohol unlösliche **Pentaphenylchloräthan** $C^{2}Cl(C^{6}H^{5})^{5}$. Krystallinisch; schmilzt bei 120—125°.

Alkohole der Diphenylmethangruppe.

Bildung des **Benzhydrols** (A. Zagoumeny [3])).

Benzpinakon [4]) nach Linnemann's Methode dargestellt, schmilzt bei 185—186°, und verwandelt sich beim Erhitzen nicht in ein Isomeres, sondern zerfällt in Benzophenon und Benzhydrol. Der Uebergang des Pinakons in ein Pinakolin tritt ein, wenn Benzpinakon mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid, HJ oder HCl erwärmt oder erhitzt wird. Essigsäure und PCl^{5} wirken gleichfalls wasserentziehend; Acetanhydrid zersetzt bei 180—200° in Benophenon und Benzhydrol. Benzpinakolin bildet aus Alkohol krystallisirt, kleine, glänzende, sternförmig gruppirte Nädelchen; Schmp. 175 bis 179° (W. Thörner und Th. Zincke [5])).

Tolylphenylpinakon, $C^{28}H^{26}O^{2}$ haben W. Th. und Th. Z. aus p-Tolylphenylketon ähnlich dem vorigen dargestellt. Nädelchen; Schmp. 164 bis 165°. Zersetzt sich beim Schmelzen in Tolylphenylketon und Tolylphenylhydrol. Alle sonst zur Aetherbildung geeigneten Reagentien führen die Bildung von Pinakolin herbei, welches in zwei Modificationen erhalten wurde. Die stabile Modification β schmilzt bei 136 bis 137°. Die α-Mod. entsteht am leichtesten,

---

1) Berl. Ber. **10,** 1623.
2) Gaz. ch. it. **7,** 409.
3) Mel. ph. ch. **9,** 401; Jahresb. f. r. Ch. 1876, 306.
4) Linnemann, Ann. Ch. Ph. **133,** 26.
5) Berl. Ber. **10,** 1473.

wenn eine alkoholische Lösung des Pinakons mit etwas Salzsäure versetzt bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt. Das α-Pinakolin scheidet sich allmählig ab und ist frei von β-Pinakolin.

Stilbenchlorid. Th. Zincke[1]) hat einige höchst interessante Beobachtungen am Stilbenchlorid gemacht. Er hat sowohl aus Stilben in Chloroform gelöst und Chlor Stilbenchlorid erhalten, als auch aus **Hydrobenzoïn** und **Isohydrobenzoïn** mit PCl^5 und PCl^3. Auf die detaillirte Beschreibung der Darstellungsmethode sei verwiesen. Stilbenchlorid, $C^{14}H^{12}Cl^2$, existirt in mehreren isomeren Modificationen. Hydrobenzoïn und PCl^5 gaben Th. Z. ein bei 191 bis 192° schmelzendes und ein bei 93 bis 94° schmelzendes Chlorid, während aus Isohydrobenzoïn neben viel braunem Harz nur das bei 191 bis 192° schmelzende Chlorid $C^{14}H^{12}Cl^2$ entstand. Aus 10 Gr. Hydrobenzoïn erhielt Th. Z. 5 Gr. Chlorid (191—192°) und 2 bis 2,5 Gr. Chlorid (93—94°). Das hochschmelzende Chlorid hat genau dieselben Eigenschaften, wenn es aus Hydrobenzoïn oder Isohydrobenzoïn dargestellt ist. Sehr interessant ist das Verhalten desselben beim Erhitzen über 200°. Erhitzt man es längere Zeit auf 220 bis 240° so wird der Schmelzpunkt der wieder erstarrten Substanz auf 160 bis 165° herabgedrückt. Das niedriger schmelzende Chlorid ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich; krystallisirt aus Ligroïn sehr gut; es besitzt aromatischen Geruch und geht beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in eine bei 160 bis 165° schmelzende Modification über. Es scheint also, dass beide Chloride einem labilen Gleichgewichtszustand entsprechen und durch Erhitzen in die stabilere, bei 160 bis 165° schmelzende Form übergehen. Aehnliche Beobachtungen wurden am Stilbenchlorid aus Stilben und Chlor gemacht. Die Umwandlung des bei 93—94° und 191—192° schmelzenden Chlorids in Alkohole gab hauptsächlich Isohydrobenzoïn und nur wenig Hydrobenzoïn.

Isolepiden nennt N. Zinin[2]) die Substanz, welche er bei der trockenen Destillation des Oxylepidens erhielt. Es entsteht in reichlicher Menge und wird ungefähr die Hälfte des Gewichts des Oxylepidens an Isolepiden erhalten. Die rohen Destillationsproducte werden mit Aether übergossen und der in Aether unlösliche Theil aus alkoholischer Kalilauge umkrystallisirt. Isolepiden krystallisirt aus, Oxylepidensäure bleibt in der Lösung. Isolepiden liefert mit Zink und Säure Dihydroisolepiden, $C^{28}H^{22}O$, Nadeln, Schmp. 182°. Natriumamalgam erzeugt daraus und aus dem Isolepiden Tetrahydroisolepiden, $C^{28}H^{24}O$, undeutlich krystallinisch; Schmp. 132°. Oxydationsmittel wie CrO^3 in Eisessig verwandeln Isolepiden

1) Berl. Ber. 10, 999. 2) Mel. ph. ch. 10, 63.

zuerst in Oxyisolepiden, $C^{28}H^{20}O^2$, Nadeln und Tafeln, Schmp. 161° und weiter in Benzophenon; nebenbei treten Benzil und Benzoësäure auf. Letztere bilden sich allein, wenn ein Ueberschuss vom Oxydationsmittel angewandt wird.

Aromatische Ketone.

Derivate des Benzophenons (W. Städel und H. Prätorius [1]). Ueber Nitrosubstitutionsprodukte des Benzophenons liegen Angaben vor von Laurent, Linnemann [2]) und Doer [3]). Laurent hat Benzophenon direct nitrirt; Linnemann behandelte Benzhydrol mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.53 und erhielt ein Dinitrobenzophenon, dessen Schmelzpunkt er zu 129° angiebt; der Körper krystallisire aus Alkohol in Nadeln. Denselben Körper beschreibt Doer als das Oxydationsprodukt eines bei 183° schmelzenden Dinitrodiphenylmethans, ausserdem erwähnt Doer noch ein zweites bei 118° schmelzendes, aus Alkohol bald in Prismen, bald in Nadeln krystallisirendes, durch Oxydation aus einem bei 172° schmelzenden Dinitrodiphenylmethan entstehendes Dinitrobenzophenon.

Mit diesen Angaben im Widerspruch stehende Beobachtungen, welche Städel beim ersten Versuch, Benzophenon zu nitriren machte, waren die Veranlassung, dem Studium der nitrirten Benzophenone mehr Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Benzophenon lässt sich keineswegs leicht nitriren. Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 und weniger nitrirt nicht oder fast nicht; kalte rauchende Salpetersäure nitrirt nur sehr unvollständig, löst jedoch alles auf, lässt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder viel unverändertes Benzophenon fallen. Nahezu vollständig wird Benzophenon nitrirt, wenn man es in rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5—1,54 allmählich unter Umschütteln der Säure einträgt und dann noch einige Zeit (1/2—1 1/2 St.) auf ca. 60° erwärmt. Die ganze Masse wird nach dem Erkalten in dünnem Strahl in kaltes Wasser gegossen, wobei sich eine pulverige, weisse Masse ausscheidet, die zuerst mit Wasser, dann mit etwas kohlensaurem Ammoniak und schliesslich mit Wasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen lässt sich das gewaschene Produkt umkrystallisiren. Am rathsamsten ist es, zuerst

1) Brel. Ber. **10,** 1835; **11,** 744.
2) Ann. Ch. Ph. **133,** 1.
3) Berl. Ber. **5,** 797.

Eisessig zu verwenden, worin die Masse nicht allzu schwer löslich ist (in kaltem Alkohol ist sie nahezu unlöslich, in heissem nur wenig löslich); man erhält dann leicht zuerst Nadeln und später Blättchen. Die sich zuerst aus Eisessig ausscheidenden Nadeln sind in der Regel sofort rein, zuweilen sind sie sehr lang und erlangen eine merkliche Dicke; die in Eisessig leichter löslichen Blättchen müssen jedoch noch mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt werden, ehe sie einen constanten Schmelzpunkt zeigen; aber auch dann noch sind sie sehr klein. Löst man sie aber in Benzin oder besser in Toluol, so erhält man beim Verdunsten einsr solchen Lösung leicht sehr schöne, grosse wohl ausgebildete Tafeln, die im Gegensatz zu den vollkommen farblosen klein krystallisirten Blättchen immer etwas gelblich sind. Beide Verbindungen haben die Zusammensetzung des Dinitrobenzophenons; die Nadeln schmelzen bei 189 bis 190°, die Blättchen oder Tafeln bei 148 bis 149°. Lässt man die Lösung der noch nicht ganz reinen Blättchen in Toluol möglichst vollständig verdunsten, nimmt zuweilen die sich ausscheidenden Krystalle heraus, so resultirt zuletzt ein Gemenge von Tafeln und Prismen, welche letzteren, obschon stets sehr klein, mit einer feinen Pincette unter der Loupe sich aussuchen lassen. Diese Prismen schmelzen bei 118 bis 120°; jedoch nicht ganz constant. Eine bei ca. 127 bis 129° schmelzende und auch in Nadeln krystallisirende Substanz wurde gewonnen als ein rohes, nur unvollständig mit kalter Salpetersäure nitrirtes Produkt, nachdem es mit Wasser gewaschen worden war aus Alkohol krystallisirt wurde. Jedoch war es nicht schwer, aus dieser Substanz durch Umkrystallisiren aus Eisessig, sowohl die bei 189° schmelzenden Nadeln, als auch die bei 148° schmelzenden Tafeln, sowie ferner unverändertes Benzophenon zu gewinnen. Es scheinen demnach drei isomere Benzophenone zu existiren, deren Schmelzpunkte bei 118° (Doer), bei 148 bis 149° und bei 189 bis 190° liegen (s. jedoch pag. 443.) Die Tafeln entstehen am reichlichsten und sind in den meisten Lösungsmitteln erheblich leichter löslich als die in geringeren Mengen entstehenden Nadeln. Unter der Voraussetzung, dass die beiden Nitrogruppen, welche bei diesem Nitrirungsverfahren in das Benzophenon eintreten in die beiden Benzolkerne, und symmetrisch eintreten, liegen die drei theoretisch möglichen symmetrischen Dinitrobenzophenone vor und das Benzophenon verhielt sich beim Nitriren analog der Benzoësäure. Ob zwar die Gruppirung der NO^2-Gruppe in diesen Verbindungen eine symmetrische ist, lässt sich a priori nicht sagen, zumal bereits einige Beispiele bekannt sind, bei denen die in den Benzolkern von Verbindungen der Diphenylreihe eintretenden beiden Atomgruppen keineswegs eine symmetrische Stellung einnehmen, z. B. im Isodinitrodibenzyl (von Leppert) und in der Diphenyldisulfosäure (von Döbner).

Die Wissenschaft zeigt mehrere Wege, auf welchen man sich nahezu Gewissheit über die hier beregte Frage verschaffen kann. Die einschlägigen Versuche werden ausgeführt werden. Auf den Verlauf der Nitrirung ist es ohne wesentlichen Einfluss, ob man Benzophenon oder Benzhydrol anwendet. Benzhydrol scheint zunächst oxydirt und das so entstandene Benzophenon dann nitrirt zu werden; es gelang leicht, aus ganz reinem Benzhydrol neben viel unverändertem Benzophenon die bei 189 bis 190° schmelzenden Nadeln und die bei 148 bis 149° schmelzenden Tafeln von Dinitrobenzophenon zu erhalten, als genau nach dem Verfahren gearbeitet wurde, welches Linnemann in der oben citirten Abhandlung beschreibt.

Diamidobenzophenon, $C^{13}H^{8}(NH^{2})^{2}O$. Unter dem Namen Flavin beschrieben Chancel und Laurent diese Verbindung. Sie erhielten dieselbe durch Reduction ihres (unreinen) Dinitrobenzophenons mittelst Schwefelammonium in alkoholischer Lösung. Leichter gelingt die Reduction mittelst Zinn und Salzsäure. Die freie Base bildet, aus heissem Wasser krystallisirt, feine, gelbe Nadeln; Schmp. 165°. Chlorhydrat, schöne, ausgebildete Täfelchen. Zinndoppelsalz $C^{13}H^{8}(NH^{2})^{2}O2HCl + 2SnCl^{2}$, schöne Blättchen mit scharfen Kanten. Acetverbindung, $C^{13}H^{8}(NHC^{2}H^{3}O)^{2}O$, farblose Nadeln; Schmp. 236,5°.

Nitroproducte aus Diphenylmethan. Im Anschluss an die Untersuchung der Nitroprodukte des Benzophenons und Benzhydrols wurde auch die Nitrirung des Diphenylmethans unternommen, um möglicherweise so zu dem bei 129° schmelzenden Dinitrobenzophenon Linnemann's zu gelangen. Ueber die Einwirkung von Salpetersäuren verschiedener Concentration auf Diphenylmethan liegen recht ausführliche Angaben von Doer vor. Aus dessen Inauguraldissertation konnte entnommen werden, welche Bedingungen Doer bei seinen Versuchen inngehalten hatte. Da die Ergebnisse der ersten Versuche nicht ganz mit Doer's Angaben übereinstimmten, so wurden sämmtliche Nitrirungsversuche nach der Beschreibung Doer's sorgfältig wiederholt. Es stellte sich heraus, dass auch aus Diphenylmethan kein bei 129° schmelzendes Dinitrobenzophenon erhalten werden kann. Die eingehende Beschreibung der zahlreichen Versuche einer ausführlichen Abhandlung überlassend, welche demnächst zur Veröffentlichung gelangen wird, theilen die Verff. nur die Resultate kurz mit. Diphenylmethan wurde stets ganz rein (durch Sdp. und Schmp. controlirt) angewandt und mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 und 1.5 behandelt. Immer bildete sich der Hauptmasse nach das bei 183° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Dinitrodiphenylmethan, welches Doer beschreibt. Mit CrO^{3} in Eisessig oxydirt, liefert dieses das bei 189° schmelzende Dinitro-

benzophenon. Ferner entstand aus Diphenylmethan stets mehr oder weniger Benzophenon, vornehmlich bei Anwendung verdünnter Salpetersäure, wodurch die Reingewinnung der Nitroprodukte erheblich erschwert wird. In sehr kleiner Menge, wenige Procente des Gesammtproduktes nur ausmachend, bildete sich stets noch ein anderes Dinitrodiphenylmethan. Dieses krystallisirt aus Benzol in schönen, derben, prismatischen Krystallen, die bei 118° schmelzen und bei Oxydation mittelst CrO^3 in Eisessig ein über 196° schmelzendes, in Nadeln krystallisirendes Produkt von der Zusammensetzung des Dinitrobenzophenons geben. Dinitrodiphenylmethan vom Schmp. 172°, welches Doer beschreibt, konnte auf keine Weise erhalten werden, ebensowenig ein bei 118° schmelzendes Dinitrobenzophenon, obgleich es nicht schwierig war, Krystalle von den resp. Schmp. 172 und 118° darzustellen, welche jedoch nicht rein, sondern Gemische waren. Es gibt nach diesen und den früheren Beobachtungen drei Dinitrobenzophenone von den resp. Schmp. 149°, 189° und über 196° (vielleicht noch ein viertes von niedrigerem Schmelzpunkt als das erste, aus Benzophenon direct entstehend; siehe pag. 441 und zwei Dinitrodiphenylmethane von der resp. Schmp. 118 und 183°. Durch Oxydation lassen sich die Diphenylmethanderivate in die entsprechenden Benzophenonderivate verwandeln und entsprechen sich die Verbindungen von den resp. Schmp.

118 und 196°
183 „ 189°.

Seine Untersuchungen über **p-Tolylphenylketon** hat W. Thörner[1]) nunmehr ausführlich beschrieben. Da über dieselben schon früher[2]) berichtet worden war, so theilen wir nur mit, dass die ausführliche Abhandlung ausser dem bereits früher Besprochenen noch eine Beschreibung von Versuchen aus PCl^5 und dem Keton ein Chlorid zu bereiten enthält. Diese Versuche ergaben nicht das gewünschte Resultat, ferner wird mitgetheilt, dass Versuche das Keton durch Natrium oder Natriumamalgam zu reduciren an dem Unstande scheiterten, dass das Keton dieser Einwirkung widerstand.

Bei Einwirkung von Chlor auf flüssiges Tolylphenylketon haben W. Thörner und Th. Zincke[3]) bei 110 bis 120° Anthrachinondichlorid, $C^6H^4\langle{}^{CO}_{CCl^2}\rangle C^6H^4$, erhalten. Diese Verbindung krystallisirt aus heissem Ligroïn, Benzol und Toluol, sowie aus Aether in schönen, glänzenden, durchsichtigen Prismen; Schmp. 132 bis 133°. Wird von Wasser unter Bildung von An-

1) Ann. Ch. **189**, 38.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 312.
3) Berl. Ber. **10**, 1477.

thrachinon zersetzt; ebenso bildet sich Anthrachinon sofort beim Erwärmen der Chlorverbindung mit Alkohol oder Eisessig. Bei 230 bis 240° zersetzt sich das Chlorid für sich unter theilweiser Verkohlung und Bildung von Anthrachinon. Da das flüssige Keton nicht ganz frei von p-Tolylphenylketon war, so war das Produkt der Chloreinwirkung mit etwas Monochlor-p-tolylphenylketon verunreinigt, PCl^5 erzeugte aus o-Benzylbenzoësäure gechlortes Anthrachinon, einen in gelben Blättchen, Schmp. 201 bis 204°, krystallisirenden Körper und aus o-Benzoylbenzoësäure ein chlorhaltiges Produkt, welches in schönen, goldgelben Nadeln krystallisirt und bei 169 bis 170° schmilzt. Versuche das oben beschriebene Anthrachinondichlorid mit HJ zu reduciren gaben kein günstiges Resultat. Es wurde nur Anthrachinon gewonnen. PCl^5 erzeugte daraus eine, in kleinen Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmp. 203—204°. Die Versuche auf die eine oder andere Weise das Keton $C^6H^4\langle{}^{CO}_{CH^2}\rangle C^6H^4$ zu erhalten, ergaben keine Resultate.

Monobenzoyldimethylanilin, $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^4N(CH^3)^2$, hat Otto Fischer [1]) durch Erwärmen von Benzoësäure mit Dimethylanilin und P^2O^5 erhalten. Schöne, weisse, zu Rosetten vereinigte Nadeln, Schmp. 38°. Bildet mit Salzsäure ein, in warzenförmigen Aggregaten krystallisirendes Nitroproduct. Dinitrobenzoyldimethylanilin schmilzt bei 142°.

Saliceïn des Dimethylanilins entsteht nach O. Fischer [2]) beim Erwärmen von Salicylsäurechlorid mit Dimethylanilin und Zusatz einer minimalen Menge von Zinkstaub. Durch Lösen in Alkohol und Salzsäure und Ausfällen mit Wasser erhält man es in dunkelgrünen Flocken in Form eines Chlorhydrats, $C^{30}H^{30}N^2O^4HCl + 2H^2O$. Ein Platinsalz bildet einen blaugrünen Niederschlag $(C^{30}H^{30}N^2O^4\ HCl)^2 + PtCl^4$. Ein Acetat, welches erhalten wurde durch Auflösen des Chlorhydrats in sehr verdünnter Kalilauge und sofortiges Fällen mit Essigsäure krystallisirt in kleinen, hellblaugrünen, büschelförmig vereinigten Nadeln, und hat die Formel $C^{30}H^{30}N^2O^4 + C^2H^4O^2$. Das Sulfat und Nitrat ebenso erhalten sind gelbgrün, das Oxalat blaugrün. Schmelzendes Kali zerlegt das Saliceïn in seine Componenten. Zinkstaub und Eisessig reduciren unter Entfärbung, Brom gibt ein farbloses Bromderivat, rauchende Salpetersäure eine gelbe Nitroverbindung, Acetanhydrid ein hellgelbes Acetylderivat.

1) Berl. Ber. **10,** 958. 2) Berl. Ber. **10,** 954.

Das Phtaleïn des Dimethylanilins[1] liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Dimethylanilin und Phtalsäure. Wird sein Chlorhydrat in rauchende Salpetersäure eingetragen so entsteht das Hexanitrophtaleïn, $C^{24}H^{18}N^{8}O^{14}$, kleine, gelbe Kryställchen, Schmp. 190 bis 193°. Bei Reduction mit Zinkstaub und Eisessig geht das Phtaleïn in das Phtalin des Dimethylanilins über. Krystallinische Körner. Pikrat, $C^{24}H^{26}N^{2}O^{2} + C^{6}H^{2}(NO^{2})^{3}OH$. Platindoppelsalz ist fast farblos. Das Phtalin hat die Formel

$$C^6H^4\langle{}^{CHOH_C^6H^4N(CH^3)^2}_{CO_C^6H^4N(CH^3)^2}\ .$$

Die Umwandlung in Phtalidinkörper gelang nicht. [Otto Fischer[2])].

Synthese von Oxyketonen durch Einführung von Säureradicalen in Phenole. [O. Doebner[3])]. Während die Verbindungen von Phenolen mit zweibasischen Säureradicalen, besonders dem Radical der Phalsäure durch die Arbeiten Baeyer's u. a. Forscher in eingehendster Weise untersucht und der Wissenschaft einverleibt worworden sind, ist die Kenntniss der Oxyketone mit einbasischen Säureradicalen, als deren Typus das in der folgenden Mittheilung näher characterisirte Benzoylphenol $C^6H^5_CO_C^6H^4OH$ aufgefasst werden kann, eine noch sehr beschränkte.

Die erste Anregung zu einer grösseren Untersuchung, welche die Synthese dieser Oxykstone mittelst einer allgemeinen Reaction anstrebt, gab die Auffassung der von Reimer entdeckten Bildung der Oxyaldehyde unter einem allgemeineren Gesichtspunkt[4]). Es liess sich voraussehen, dass durch Einwirkung der dem Chloroform analogen Chloride $C^6H^5CCl^3$, CH^3CCl^3 etc. einerseits, und von Säurechloriden andererseits auf Phenole unter geeigneten Bedingungen die entsprechenden Oxyketone sich bilden würden, so dass damit zugleich eine Verknüpfung der Reimer'schen Reaction mit der Merz'schen Methode der Ketonsynthese aus aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Säurechloriden hergestellt würde. Die Analogen des Chloroforms, wie das Chloroform selbst, geben bei ihrer Einwirkung auf Phenole zur Bildung complicirter Condensationsprodukte Veranlassung, deren Characterisirung den Gegenstand noch nicht abgeschlossener Versuche bildet. Dagegen wurde das gewünschte Ziel in willkommener Weise näher gerückt durch die interessante Beobachtung, dass nach Einführung eines Säureradicals in die Hydroxylgruppe des Phenols bei weiterer Einwirkung des Chlorides ein zweites Säureradical ziemlich glatt in den Kern des Phenols eintritt unter Bildung des Aethers des Oxyketons. So verläuft die Einführung der Benzoylgruppe in

---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 303.
2) Berl. Ber. **10**, 952.
3) Berl. Ber. **10**, 1968.
4) Berl. Ber. **9**, 1918.

Phenol in zwei Phasen. Zunächst bildet sich Phenylbenzoat. Das Phenylbenzoat nimmt sowohl bei Behandlung mit Benzotrichlorid und Zinkoxyd als auch mit Benzoylchlorid und Chlorzink eine weitere Benzoylgruppe auf und es resultirt das Benzoylphenolbenzoat. Offenbar wird das Benzotrichlorid hierbei zunächst durch das Zinkoxyd in Benzoylchlorid verwandelt. Dass auch bei Anwendung des Zinkoxyds das gebildete Chlorzink eine für die Beförderung der Reaction wesentliche Rolle spielt, wird durch die in neuester Zeit von Friedel und Crafts bei ihren schönen Synthesen mittelst Metallchloriden erzielten Resultate höchst wahrscheinlich gemacht.

Im Laufe der weiteren Untersuchung des **Benzoylphenols,** $C^6H^5_CO_C^6H^4OH$, dessen Bildung durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf ein Gemisch von Phenol und Zinkoxyd neben Phenylbenzoat $C^6H^5_CO_OC^6H^5$ früher [1]) beschrieben wurde, gelang es zunächst eine noch glatter verlaufende Darstellungsweise jenes Körpers aufzufinden, die sich aus einem eingehenderen Studium der Reaction ergab [O. Doebner und W. Stackmann [2])]. Es zeigte sich nämlich, dass bei Anwendung eines Ueberschusses von Benzotrichlorid sich fast ausschliesslich das Benzoylphenolbenzoat $C^6H^5CO_OC^6H^4_COC^6H^5$ bildete. Es drängte sich nun die Frage auf, ob dies nur aus dem primär gebildeten Benzoylphenol oder auch aus dem Phenylbenzoat entstanden sei durch weiteren Eintritt einer Benzoylgruppe in die Phenylgruppe; der Versuch entschied im letzteren Sinne. Phenylbenzoat mit Zinkoxyd gemischt und mit Benzotrichlorid behandelt, liefert Benzoylphenolbenzoat nach der Gleichung:

$$C^6H^5COOC^6H^5 + ZnO + C^6H^5CCl^3$$
$$= C^6H^5CO_OC^6H^4_COC^6H^5 + ZnCl^2 + ClH.$$

Damit war der Weg angegeben, welcher den durch die Bildung von Nebenprodukten nachtheiligen Einfluss der Hydroxylgruppe des Phenols ausschliesst. Man bereitet zunächst Phenylbenzoat, durch Erhitzen des Phenols (1 Mol.) mit Benzoylchlorid (1 Mol.) bis zum Aufhören der ClH-Entwicklung. Dieses behandelt man dann entweder mit den berechneten Mengen Benzotrichlorid und Zinkoxyd, oder mit Benzoylchlorid und Chlorzink. In beiden Fällen tritt eine neue HCl-Abspaltung ein und das Product ist das gleiche, das bei 112,5° schmelzende Benzoat des Benzoylphenols, welches bereits von Merz und Grucarevic [3]) beobachtet wurde bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Zink auf Phenol. Dasselbe wird durch absoluten Alkohol aus dem Rohprodukt ausgezogen und durch Krystallisiren gereinigt. Das Benzoylphenol wird aus dem Benzoat am besten

---

1) Berl. Ber. **9**, 1918; Jahresb. f. r. Ch. 1876, 307.

2) Berl. Ber. **10**, 1969.

3) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 358.

auf die Weise gewonnen, dass man dies durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali verseift, den nach dem Verjagen des Alkohols bleibenden Rückstand in Wasser löst und Kohlensäure in die Lösung einleitet; dadurch wird das Benzoylphenol gefällt, das benzoësaure Alkali bleibt in Lösung, durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird jenes sodann gereinigt. Bezüglich der physikalischen Eigenschaften des Benzoylphenols (Schmp. 134°) ist dem früher Mitgetheilten nichts hinzuzufügen, dagegen wird es durch die folgenden Derivate näher characterisirt. Benzoylphenolbenzoat $C^6H^5CO_C^6H^4O(COC^6H^5)$ entseht ausser bei den erwähnten Bildungsweisen auch leicht durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Mol. Benzoylphenol und Benzoylchlorid bei Siedetemperatur des letzteren. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen, aus Aether in grossen Tafeln. Sein Schmelzpunkt wurde genau entsprechend der Angabe von Merz und Grucarevic bei 112,5° gefunden. Es ist wenig löslich in Wasser, reichlich in Eisessig und Benzol, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali zersetzt es sich leicht in Benzoylphenol und Benzoësäure. Benzoylphenolacetat $C^6H^5CO_C^6H^4O(COCH^3)$ wird durch mehrstündiges Erhitzen von Benzoylphenol mit einem geringen Ueberschuss von Essigsäure-Anhydrid am Rückflusskühler gewonnen. Durch Eintragen der Reactionsmasse in heisses Wasser wird zunächst das überschüssige Essigsäure-Anhydrid zersetzt, und dann der beim Erkalten krystallinisch erstarrende Acetyläther einigemale aus Alkohol umkrystallisirt. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen büschelförmig gruppirten farblosen Nadeln, sein Schmelzpunkt liegt bei 81°. Er ist wenig löslich in Wasser, leicht Benzol, Eisessig. Spaltet sich in Berührung mit Alkalien sehr leicht in Aether, in Benzoylphenol und Essigsänre. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird Benzoylphenol in Benzol und p-Oxybenzoësäure zersetzt.

Benzhydrylphenol, $C^6H^5_CH\Big\langle{OH. \atop C^6H^4OH}$. Je 3 Gr. Benzoylphenol wurden, mit etwa 200 Cc. Wasser übergossen, in der Kälte der Einwirkung dreiprocentigen Natriumamalgams überlassen. Nach etwa 4 Stunden war die Reduction vollendet. Beim Ansäuren der alkalischen Lösung schieden sich grosse nadelförmige Krystalle aus, die aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden. Die neue Verbindung ist demnach durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff aus Benzoylphenol entstanden und steht zu dieser in derselben Beziehung wie das Benzyhydrol zum Benzophenon. Verff. bezeichnen sie als Benzhydrylphenol. Sie trägt gleichzeitig den Character eines secundären Alkohols und eines Phenols an sich. Ihre Phenol-Natur äussert sie dadurch, dass sie sich in Alkalien löst und durch Säuren unverändert

wieder ausgeschieden wird. Das Benzhydrylphenol schmilzt unter schwach gelblicher Färbung bei 161°, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Benzol, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasssr; krystallisirt daraus in seideglänzenden Nadeln. Bei Einwirkung des Natriumamalgams in concentrirter Lösung und in der Wärme, sowie auch bei Reduction mittelst Zink und Salzsäure entsteht aus dem Benzoylphenol ein anderes Reductionsprodukt, dessen Natur noch festzustellen ist. Ebenso ist es noch nicht gelungen, die nahe liegende Ueberführung in ein Benzylphenol (identisch oder isomer mit dem von Paternò und Fileti) und schliesslich in den Kohlenwasserstoff (Diphenylmethan) zu bewerkstelligen.

Euxanthon. Diese aus der Euxanthinsäure, dem wesentlichen Bestandtheil eines aus Indien kommenden gelben Farbstoffs »Purree (jaune indien)«, durch Auflösen in conc. Schwefelsäure und Ausfällen mit viel Wasser erhältliche Verbindung haben M. Salzmann und H. Wichelhaus [1]) näher untersucht. Zunächst bestätigen Verff. die von Baeyer [2]) gegebene Formel $C^{19}H^{16}O^{10}$ der Euxanthinsäure und zeigen, dass Euxanthon die empirische Formel $C^{13}H^{8}O^{4}$ hat. Das Reductionsproduct des Euxanthons mit Natriumamalgam, welches schon Baeyer dargestellt hatte wurde von Neuem gewonnen und stellte weisse, an der Luft rasch dunkler, in kurzer Zeit schwarzviolett werdende Flocken dar. Für dieselben konnte keine einfache Formel berechnet werden. Der Körper löst sich in Alkohol und Chloroform mit rother Farbe und ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Petroleumäther. Die kleinste Menge desselben färbt einen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure schön fuchsinroth. Mit Acetylchlorid liefert es ein röthliches, amorphes Pulver, löslich in Chloroform, unlöslich in den anderen Lösungsmitteln, zur Untersuchung nicht geeignet. PCl^5 erzeugte aus dem Reductionsproduct ein Chlorid, welches übrigens nicht rein zu gewinnen war. Wird Euxanthon mit Zinkstaub erhitzt, so erhält man wie schon Baeyer, sowie Gräbe und Liebermann fanden ein Reductionsproduct, welches nach den Untersuchungen von M. S. und H. W. Carbodiphenylen oder Diphenylenketon, $CO\langle^{C^6H^4}_{C^6H^4}\rangle$ ist. Dasselbe entsteht in sehr kleiner Menge und treten neben ihm noch Benzol, Phenol und Diphenyl auf. Das neue Dipenylenketon krystallisirt aus verdünntem Weingeist in glänzend weissen Schuppen; Schmp. 99°; in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, kaum in Wasser löslich. Sdp. 310 bis 312°.

---

1) Berl. Ber. **10**, 1397.

2) Berl. Ber. **2**, 354; **4**, 662; Ann. Ch. Ph. **155**, 257.

Dampfdichte in Schwefeldampf 6,05 und 6,24. Von Salpetersäure und von $KMnO^4$ wird es oxydirt zu Carbodiphenylenoxyd $CO\langle{}^{C^6H^4}_{C^6H^4}\rangle O$. Dasselbe krystallisirt in langen, feinen, fast weissen, distelkopfartig gruppirten Nadeln und löst sich in heisser Salpetersäure, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol; in Ligroin und heissem Wasser leicht löslich; Schmp. 170 bis 171°; wird von Natriumamalgam und schwefliger Säure nicht verändert. PCl^5 erzeugt daraus ein Chlorid, welches durch Wasser wieder in die ursprüngliche Substanz verwandelt wird. Es werden nun noch beschrieben ein Nitroprodukt dieser letzteren Körpers, welches sowohl aus dem Keton als auch aus dem Oxyde desselben entsteht: $C^{13}H^6O^2(NO^2)^2$, Blättchen, Schmp. 260°; ferner sind erwähnt zwei Bromverbindungen $C^{13}HBr^7O$, Schmp. 136° (schon bei 130° dunkel werdend und $C^{13}H^2Br^6O$, bei 220 bis 230° sich schwärzend, bei 280° noch nicht geschmolzen. Nachdem es Salzmann und Wichelhaus noch gelungen war ein Diacetyleuxanthon, gelbe Prismen, Schmp. 185°, darzustellen, geben sie dem Euxanthon die Formel $CO\langle{}^{C^6H^3-OH}_{C^6H^3-OH}\rangle O$.

Synthetische Versuche mit Oxalsäure und Hydrochinon, ferner mit Oxalsäure und Resorcin hatten keinen Erfolg, wie denn auch Claus [1]) aus Oxalsäure und Resorcin kein Euxanthon erhielt.

Oxyphtaleïne der Phenole erhielt A. Baeyer [2]) aus Oxyphtalsäure (siehe pag. 397) und Phenolen.

Das Oxyphtaleïn des Phenols entsteht beim 4stündigen Erhitzen von 1 Thl. Oxyphtalsäure-Anhydrid mit 1 Thl. conc. Schwefelsäure und 2 Thle. Phenol auf 115°. Es gleicht ganz dem Phtaleïn, ist nur in Wasser etwas löslicher und löst sich in Kali- oder Natronlauge concentrirt mit rother, verdünnt mit rosenrother Farbe. Ist kein Farbstoff. Natronlauge und Zinkstaub verwandeln es in farbloses Oxyphtalin und dieses wird durch conc. Schwefelsäure in grünes Oxyphtalidin und letzteres durch conc. Schwefelsäure und Braunstein in Oxyphalideïn übergeführt. Das letztere ist farblos, löst sich aber in conc. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe und zeigt dann einen mässig dunkeln Absorptionsstreifen zwischen Roth und Gelb. Es werden nun von A. B. beschrieben ein Oxyfluoresceïn und ein Oxygalleïn, welche resp. dem Fluoresceïn und Galleïn sehr ähnlich sind.

1) Berl. Ber. **10**, 1305. 2) Berl. Ber. **10**, 1082.

Säuren der Diphenylmethangruppe.

p-Tolylphenylessigsäure, $\frac{C^6H^5}{CH^3_C^6H^4}\rangle CH_COOH$, hat Th. Zincke[1]) aus Phenylbromessigsäure, Toluol und Zink dargestellt, wobei sie neben einer analogen Orthoverbindung entsteht. Die Parasäure konnte mit Hülfe des Kalksalzes oder durch Umkrystallisiren der rohen Säure aus Alkohol in grösseren Quantitäten abgeschieden werden, die Orthosäure liess sich dagegen als solche nicht erhalten und konnte ihr Vorhandensein nur daraus geschlossen werden, dass bei der Oxydation der möglichst von Parasäure befreiten Säure neben p-Benzoylbenzoësäure auch o-Benzoylbenzoësäure entstand. Die p-Tolylphenylessigsäure schmilzt bei 115°, in höherer Temperatur verflüchtigt sie sich und bildet ein aus öligen Tropfen bestehendes Sublimat, welches allmählig erstarrt und bei 108 bis 110° schmilzt. In kaltem Wasser wenig, in heissem leichter, in Alkohol, Aether, CS^2, $CHCl^3$ leicht löslich, weniger in Petroleumäther. Aus heissem Wasser scheidet sie sich in kleinen Tröpfchen ab, die nach und nach zu gezackten Blättchen erstarren; aus Alkohol krystallisirt sie, wenn langsam, in ausgebildeten, fast rechtwinkligen Tafeln. Salze krystallisiren nicht leicht. Es werden beschrieben K-, Na, Ba-, Ca-, Pb-, Cu-, Ag- und Zn-salz. Methyläther, Oel. Aethyläther, Tafeln, Schmp. 34°. Amid, Nadeln, Schmp. 151°. Die Säure gibt mit Chromsäuremischung p-Tolylphenylketon und weiter p-Benzoylbenzoësäure. Salpetersäure wirkt erst beim längerem Kochen oxydirend ein. Es entstehen CO^2 und p-Tolylphenylketon. Leitet man CO^2 in die Lösung des Ba-salzes so scheint ein saures Salz nieder zu fallen.

Dibenzylessigsäure von L. Lesemann aus Essigäther, Natrium und Benzylchlorid dargestellt haben V. Merz und W. Weith[2]) näher beschrieben. Sie bildet sich neben Hydrozimmtsäure[3]). Sie krystallisirt aus Ligroïn in schönen, farblosen, prismatischen, ihrem Habitus nach, quadratischen Formen. Löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether und schmilzt bei 85°; siedet oberhalb 300°. Silbersalz, $C^{16}H^{15}O^2Ag$, weisser, flockiger Niederschlag. Bariumsalz, $(C^{16}H^{15}O^2)^2Ba$, schwer löslich in heissem Wasser, kaum in kaltem, schiesst es aus heissgesättigter Lösung beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln an. Calcium-

1) Berl. Ber. **10**, 996.
2) Berl. Ber. **10**, 758.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 324. 363.

salz, $(C^{16}H^{15}O^2)^2Ca + H^2O$, gleicht dem Bariumsalz. Durch Lösungen der Dibenzylacetate z. B. des Ammoniumsalzes werden diejenigen der schweren Metalle fast durchweg gefällt und zwar oft unter charakteristischer Färbung. Beim Erhitzen eines Dibenzylacetats mit Natronkalk entsteht neben etwas Aceton und Benzol Dibenzylmethan $CH^2\langle{}^{CH^2_C^6H^5}_{CH^2_C^6H^5}$ oder Diphenylpropan. Dieses ist ein fast farbloses, angenehm aromatisch riechendes Oel, welches auch bei — 20° noch nicht fest wird. Warme, rauchende Salpetersäure bildet aus dem Diphenylpropan ein Nitroprodukt und Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur ein in Nadeln krystallisirendes Substitutionsprodukt.

Aromatische Ketonsäuren.

Die Wirkung wasserentziehender Mittel auf Säureanhydride haben A. Michael und S. Gabriel [1]) studirt. Sie gingen aus von Phtalsäure-Anhydrid, welches Sie einmal auf Essigsäure-Anhydrid, ein andermal auf Bernsteinsäure (das Anhydrid gab keine Reaction) einwirken liessen. Als wasserentziehendes Agens verwandten sie trockenes Natriumacetat. Wir lassen hier einen ausführlichen Auszug der interessanten Abhandlungen folgen.

Zur Darstellung der **Phtalylessigsäure** empfiehlt sich in Reaction zu bringen 1 TheilPhtalsäure-Anhydrid, 2 Theile Acetanhydrid, 0,2 Th. trockenes Natriumacetat. Das Gemisch wird am Luftkühlrohr 2 Stunden am Sieden erhalten, wobei nach und nach Lösung des Natriumacetates verbunden mit Bräunung der Flüssigkeit eintritt. Hierauf wird ca. $^2/_3$ des angewandten Essigsäure-Anhydrids abdestillirt — destillirt man weiter ab, so tritt heftige Kohlensäureentwicklung und Zersetzung der Phtalylessigsäure ein — und die hinterbleibende, braune Flüssigkeit noch heiss mit dem 4—6fachen Volumen Eisessigs versetzt; sofort findet Abscheidung der gewünschten Säure in feinen, glänzenden Blättchen statt, die man vortheilhaft noch vor völligem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt, wenn man Beimengungen von Phtalsäure-Anhydrid vermeiden will, und mit Eisessig auswäscht. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig, besser aus kochendem Nitrobenzol erhält man die Phtalylessigsäure in farblosen, breiten Nadeln. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, worin der

1) Berl. Ber. **10**, 391; 1551; 2199.

Körper nur sehr schwer löslich ist, zeigen die Kryställchen gekrümmte Form. Die Nitrobenzol-Mutterlaugen scheiden bei völligem Erkalten kleine Mengen eines gelben, feinnadligen Körpers ab, von dem weiter unten die Rede sein wird. Die Phtalylessigsäure stellt hellbraune, kleine, gekrümmte Krystalle dar, welche zwischen 243—246° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen. Sie ist in Wasser, kaltem wie heissem, fast vollkommen unlöslich und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem Phtalsäure-Anhydrid. Auch in kaltem Alkohol ist sie unlöslich; in mehrfachem Volum heissen Alkohols löst sie sich und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. In kaltem Benzol vollkommen unlöslich, in heissem nur sehr unbedeutend, löst sie sich dagegen ziemlich leicht in heisser Essigsäure auf. Dieses Verhalten ermöglicht, dass die Substanz in den heissen, wässrigen essigsäurehaltigen Auszug der Rohschmelze übergeht. Die Verbindung ist eine ausgesprochene Säure, als solche löst sie sich in Alkalien und wird durch überschüssige Säure wieder gefällt. Löst man sie in Ammoniak, verjagt den Ueberschuss des letzteren, und setzt eine genügende Menge Silbernitrat hinzu, so scheidet sich das Silbersalz als ein in kaltem Wasser ziemlich unlöslicher Niederschlag aus. Wird Phtalylessigsäure in kalter Kali- oder Natronlauge gelöst, so dass ein Theil der Säure im Ueberschusse vorhanden zurück bleibt, so resultirt eine neutrale Lösung, aus der auf Salzsäurezusatz Phtalylessigsäure mit allen ihren Eigenschaften gefällt wird. Hatte man dagegen mit überschüssigem Alkali versetzt, so ruft Salzsäure keine Fällung hervor, dagegen wird aus der angesäuerten Lösung beim Stehen, schneller beim Reiben mit einem Glasstab eine weisse Krystallmasse abgeschieden, die nach dem Umkrystallisiren aus ca. 70° warmem Wasser in glasglänzenden, breiten Nadeln mit rechtwinklig angesetzter Endfläche auftritt, welche bei 90° unter Gasentwicklung schmelzen. Der Körper hat die Formel $C^{10}H^{10}O^{6}$ und kommt ihm nach der Analyse eines feinkörnig, krystallinischen Silbersalzes die Formel $C^6H^4\begin{cases}CO\text{–}CH^2COOH\\COOH\end{cases}$ zu. Verff. nennen sie Benzoylessigcarbonsäure. Wird die alkalische oder einfach wässerige Lösung dieser Säure einige Zeit gekocht, oder wird die Säure geschmolzen, so giebt sie ein Molecül Kohlensäure und Wasser ab, und es hinterbleibt ein Körper von der Zusammensetzung $C^9H^8O^3$; zur Reinigung des Körpers löst man in wenig heissem Wasser, woraus er beim Erkalten in feinen Tröpfchen ausfällt, die sehr bald zu breiten, in Gruppen vereinigten, glasglänzenden Krystallen erstarren. Schmp. 114—115°; schon bei 100° indess sintert der Körper, wenn gepulvert, zusammen und verflüchtigt sich langsam. Er hat einen rein süssen Geschmack. Auf Platinblech erhitzt, verdampft er ohne Rückstand. Die Verbindung $C^9H^8O^3$ ist eine einbasische Säure, denn mit Am-

moniak neutralisirt und mit Silbernitrat gefällt, bildet sie ein in langen, glänzenden Nadeln krystallisirendes, in Wasser ziemlich lösliches Silbersalz $C^9H^8O^3Ag$. Diese Säure Acetophenoncarbonsäure ist $C^6H^4\begin{cases}CO\text{-}CH^3\\COOH\end{cases}$. Die Salze der Säure scheinen sehr wenig krystallisationsfähig; wenigstens trocknen das Blei- und Bariumsalz an der Luft oder im Vacuum zu einem farblosen Syrup und schliesslich zu einer glasigen Masse auf. Das Ammoniaksalz ist ebenfalls äusserst löslich und giebt im Vacuum radialfaserig kreisförmige Krystallaggregate. Die Acetophenoncarbonsäure bildet sich ferner unter CO^2-entwicklung direct aus der Phtalylessigsäure, wenn man diese mit Wasser auf 200° erhitzt. Mit Wasserstoff in statu nascenti liefert sie ein noch nicht näher untersuchtes Oel. Wird Phtalylessigsäure mit verdünntem Eisessig und Brom übergossen, so löst sie sich langsam unter Kohlensäureentwicklung auf; dampft man die entstandene Lösung auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt ein dickes, nach einiger Zeit erstarrendes Oel, welches leicht in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser, fast gar nicht in kaltem Wasser löslich ist. Mit viel heissen Wassers gelöst, scheidet sich das Reactionsproduct beim Erkalten in langen, farblosen Nadeln ab, die unter vorherigem Erweichen bei 159,5 bis 160° schmelzen. Die Verbindung hat die Formel $C^9H^5Br^3O^3$ und da sie mit Alkalien leicht zerfällt in Bromoform und Phtalsäure, so glauben Verff. ihr die Formel $C^6H^4\begin{cases}COCBr^3\\COOH\end{cases}$ geben zu dürfen und nennen sie Tribromacetophenon-o-carbonsäure. Bei dem Durchleiten von Chlor, am besten bei der Temperatur des Wasserbades, durch verdünnten Eisessig, in dem Phtalylessigsäure suspendirt ist, tritt bald Lösung ein, und man erhält, wenn man genau wie vorher verfährt, einen Körper von der Formel $C^9H^5Cl^3O^3$. Sein Schmelzpunkt liegt bei 144°; er ist dem vorigen Körper sehr ähnlich; zerfällt mit Alkalien in Chloroform und Phtalsäure und ist Trichloracetophenon-o-carbonsäure. Wird Phtalylessigsäure in einer unzureichenden Menge Ammoniaks gelöst und die abfiltrirte Lösung mit Silbernitrat gefällt, so erhält man einen zuerst schleimigen, bald pulverigen, weissen Niederschlag von phtalylessigsaurem Silber. Versetzt man aber die ammoniakalische Lösung der Säure mit Salzsäure, so entsteht eine schleimige, weisse Abscheidung, welche die Flüssigkeit zu einer Gallerte erstarren macht. Diese weisse Verbindung löst sich nach dem Auswaschen sehr leicht in Alkohol; man krystallisirt sie vortheilhaft aus heissem Wasser, worin sie schwer löslich ist, und erhält nach dem Erkalten farblose, seidenglänzende, zu Büscheln oder kugeligen Aggregaten vereinte Nadeln, die um 200° unter Schäumen schmelzen.

Dies ist Phtalylacetamid $C^6H^4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle CH_CONH^2$. 2 Gr. Phtalylessigsäure (1 Mol.) wurden mit 1,75 Gr. trockenem Brom (1 Mol.) und ca. 10 Gr. entwässerten Chloroforms im zugeschmolzenen Rohr etwa 2 Stunden auf 100° erhitzt; beim Oeffnen entwich unter starkem Druck Bromwasserstoffsäure; der Röhreninhalt bestand aus einem Krystallbrei, der von der schwach braunen Mutterlauge abfiltrirt und mit Chloroform ausgewaschen wurde. In stark verdünntem, heissem Alkohol gelöst, schiesst das Reactionsproduct in langen, flachen, glänzenden Nadeln an, die den Schmelzpunkt 232—235° (uncorr.) zeigen.

Phtalylmonobromessigsäure, $C^6H^4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle CBr_COOH$, zersetzt sich bei Behandlung mit Alkalien unter Abgabe von Bromwasserstoffsäure; das Gleiche tritt ein, wenn man die Säure mit Wasser auf 180—200° erhitzt, wobei gleichzeitig Kohlensäure abgespalten wird, und neben einer kleinen Menge unlöslichen Harzes ein sehr wasserlösliches, wenig krystallinisches Produkt auftritt. Es ist bei der Darstellung von Phtalylessigsäure eines als Nebenprodukt auftretenden, in feinen, gelben Nadeln krystallisirenden Körpers Erwähnung geschehen. Derselbe Körper findet sich, allein in sehr kleinen Quantitäten (Bruchtheilen eines Procentes) ohne nachweisbare Mengen von Phtalylessigsäure, wenn man das zur Darstellung derselben dienende Gemenge in geschlossenen Röhren einige Stunden auf 170 bis 190° erhitzt, wobei freie Kohlensäure auftritt, die von der Zersetzung der anfänglich gebildeten Phtalylessigsäure herrührt. Directe Versuche ergaben, dass dieser gelbe Körper in der That beim Erhitzen von Phtalylessigsäure mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht. Er schmilzt über 300° und hat die Formel C^9H^4O, vielleicht $C^6H^4\left\langle{CO \atop C///}\right\rangle C$.

Wird eine Lösung von 1 Thl. Phtalylessigsäure, in 6 Thl. gew. Natronlauge mit 2 Thl. Wasser und 8 Thl. Alkohol versetzt, und der Einwirkung von 200 Thl. 1½procentigem Natriumamalgam 2 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur unterworfen, die alkohol. Lauge sodann eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure übersättigt, so entsteht eine weisse, pulverige Fällung (A), welche man alsbald abfiltrirt; das Filtrat lässt entweder direct oder etwas eingeengt demantglänzende Nadeln (B) auskrystallisiren. A wird durch Umkrystallisiren aus viel kochenden Wassers in feinen, verästelten Kryställchen rein erhalten; es ist in Alkohol leicht löslich, und schmilzt bei 173—175°; einmal geschmolzen, nimmt es den Schmelzpunkt 150—151° an und hat sich damit, wie ein Vergleich der sonstigen Eigenschaften zeigte, in den Körper B verwandelt, mit dem es übrigens isomer ist. B ist in Alkohol und heissem Wasser leicht

löslich. Beide Körper haben die Formel $C^{10}H^{8}O^{4}$. Jedoch ist A einbasisch, B zweibasisch; wie sich das aus der Analyse von Silber- und Bleisalzen ergab. Die erste Verbindung scheint aus einer Benzhydrylessigcarbonsäure, $C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix}CHOH\text{-}CH^{2}\text{-}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$ zu entstehen und ein inneres Anhydrid desselben zu sein

$C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}\right\rangle\text{-}CH^{2}\text{-}COOH$, jedoch mit 1 Mol. Wasser zu krystallisiren,

denn wenn man die mit Salzsäure wie oben gefällten Krystalle A an der Luft trocknet, haben sie die Formel $C^{10}H^{10}O^{5}$, verlieren jedoch schon über Schwefelsäure ein Mol. $H^{2}O$ und geben $C^{10}H^{8}O^{4}$. Kann man nun zwar nicht freie Benzhydrylessigcarbonsäure erhalten, so gelingt es doch Salze derselben darzustellen. Löst man nämlich das innere Anhydrid (das wasserhaltige oder wasserfreie) in einer starken Base wie Bariumhydrat, und entfernt den Ueberschuss der Basis durch Kohlensäure, so erhält man eine Lösung von benzhydrylessigcarbonsaurem Barium, welche mit Silbernitrat das gewünschte Silbersalz als ziemlich wasserlöslichen, weissen, amorphen Niederschlag ergiebt, der im Vacuum und dann bei 70° getrocknet, die Formel $C^{10}H^{8}O^{5}Ag^{2}$ zeigt. Aus seiner wässerigen Lösung wird das Bariumsalz mit dem mehrfachen Volumen Alkohols als ein weisser, dem Zinkoxyd ähnlicher Niederschlag gefällt, der über Schwefelsäure und bei ca. 70° getrocknet der Formel $C^{10}H^{8}O^{5}Ba+H^{2}O$ entspricht. Bei 100° getrocknet verliert das Bariumsalz ungefähr ½ Mol. $H^{2}O$ und hat dann die Formel $C^{10}H^{8}O^{5}Ba+\frac{1}{2}H^{2}O$. Zur Wasserbestimmung in den beiden vorhergehenden Salzen wurde trockene, kohlensäurefreie Luft über die auf 230—240° erhitzten Salze geleitet, und das ausgetriebene Wasser in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen. Bei der angegebenen Temperatur geht, ausser dem Krystallwasser ein weiteres Molekül Wasser aus dem Molekül des Salzes selbst weg, und damit ist die Natur der im Bariumsalz enthaltenen Säure selbstverständlich geändert; denn während das zuvor beschriebene Silbersalz und die beiden Bariumsalze auf Säurezusatz das innere Anhydrid der Benzhydrylessigcarbonsäure wieder abscheiden, sich also als Salze derselben zeigen, giebt die Lösung der auf 200° erhitzten Bariumsalze auf Zusatz einer Mineralsäure die pulverig krystallinische Fällung der schwer wasserlöslichen, mit dem wasserfreien Anhydrid $C^{10}H^{8}O^{4}$ isomeren, zweibasischen Säure; ihre Bildungsgleichung ist folgende:

$$C^{10}H^{8}O^{5}Ba - H^{2}O = C^{10}H^{6}O^{4}Ba$$
$$C^{10}H^{6}O^{4}Ba + 2HCl = BaCl^{2} + C^{10}H^{8}O^{4}.$$

Diese Säure schmilzt bei 173—175°, nimmt einmal geschmolzen den Schmelzpunkt 150—151° an und geht damit in das isomere innere Anhydrid zurück. Wie durch Erhitzen ihres Bariumsalzes findet die

Umwandlung der Benzhydrylessigcarbonsäure in die schwer lösliche Säure auch statt, wenn man das innere Anhydrid der ersteren mit Alkalilauge eindampft; dabei bildet sich zunächst das Alkalisalz der Benzhydrylessigcarbonsäure; die Hitze und das Alkali wirken wasserentziehend, die Elemente des Wassers treten aus, aber dabei kann, nicht wie bei der Bildung des inneren Anhydrids unter Veränderung der Basicität eine der Carboxylgruppen in Mitleidenschaft gezogen werden, denn diese sind, da ihr Wasserstoff durch Barium oder Alkalimetall ersetzt ist, gewissermassen geschützt. Die schwer lösliche Säure kann nach allem als o-Zimmtcarbonsäure $C^6H^4\langle{}^{CH=CH-COOH}_{COOH}$ aufgefasst werden. Dieselbe lässt sich leicht in ein Dibromid und Hydrür überführen. o-Zimmtcarbonsäuredibromid, $C^6H^4\langle{}^{CHBr-CHBr-COOH}_{COOH}$, krystallisirt in langen, flachen Nadeln mit schiefer Endfläche; Schmp. 212—213° (uncorr.) o-Hydrozimmtcarbonsäure, $C^6H^4\langle{}^{CH^2-CH^2-COOH}_{COOH}$, bildet lange, glasglänzende, bei 165—166° (uncorr.) schmelzende Nadeln. Silbersalz, $C^{10}H^8O^4Ag^2$, ist ein krystallinischer Niederschlag. Lässt man eine alkalische Lösung der Acetophenoncarbonsäure mit soviel 1½ procentigen Natriumamalgams, dass ein der angewandten Säure gleich grosses Gewicht Natrium vorhanden ist, 2 Stunden in Berührung, so erhält man aus der alsdann mit Salzsäure versetzten Lauge ein Oel, welches sich mit Wasserdampf übertreiben lässt. Das Oel wird mit Aether aus dem Destillate ausgeschüttelt und bleibt nach dem Verdunsten des Aethers von dicklicher Consistenz zurück; es löst sich wenig aber merklich besonders in heissem Wasser, erstarrt unter 0° und schmilzt in der Handwärme, ist leicht in Alkohol und Aether, schwer in leicht siedendem Petroleumäther löslich; mit letzterem wurden die Krystalle kalt abgewaschen und aus einem Gemisch von Aether und Petroleumäther umkrystallisirt, schliesslich zur Vertreibung etwaiger Reste des Lösungsmittels kurze Zeit auf 100° erhitzt. Der Körper hat die Formel $C^6H^4\langle{}^{CH-CH^3}_{CO}\rangle O$. Das Oel wird weder von Ammoniak noch von kalter Alkalilauge gelöst, wodurch sich seine nicht saure Natur zeigt. In heisser Alkali- oder Barytlösung löst es sich; entfernt man den überschüssigen Baryt, so erhält man eine Lösung des Bariumsalzes, welche aber weder von Alkohol noch von Kalk- oder Bleisalzen gefällt wird. Versetzt man sie lauwarm mit Silberlösung, so erstarrt sie bald zu atlasglänzenden, feinnadeligen, in Wasser ziemlich löslichen Krystallen, die über

H^2SO^4 und bei 60° getrocknet die Formel $C^6H^4\langle{}^{CHOH_CH^3}_{COOAg}$ haben. 0,5 Gr. Acetophenoncarbonsäure wurde mit 0,5 Gr. rothem Phosphor und 5 Gr. HJ (Sdp. 127°) 4 St. lang auf 180° erhitzt. Dabei entstand die in Blättchen krystallisirende, bei 62° schmelzende Aethylbenzoësäure, $C^6H^4\langle{}^{CH^2CH^3}_{COOH}$. Um ein Condensationprodukt des Phtalsäure-Anhydrid mit einer zweibasischen Säure herzustellen wurde ein Gemisch gleicher Gewichtstheile Phtalsäure-Anhydrid und Bernsteinsäure mit $^1/_3$ Thl. $NaC^2H^3O^2$ am Luftkühlrohr 1 bis 2 Stunden gelinde erhitzt; die anfangs klare Schmelze nimmt bald tiefgelbe Farbe an und erstarrt im Laufe der gedachten Zeit zu einer krystallinischen gelbrothen Masse; ist dies geschehen, so unterbricht man die Operation, während welcher eine beständige Kohlensäureentwicklung stattfindet, deren Aufhören auch in der That das Ende der Reaction anzeigt. Der Rückstand wird nach mehrmaligem Auskochen mit Wasser und Weingeist aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt. Die Verbindung stellt zolllange, gelbe Nadeln dar, die in Wasser und Alkohol unlöslich sich sehr schwer in heissem Eisessig, leichter dagegen in heissen, hochsiedenden, aromatischen Flüssigkeiten lösen, wie Nitrobenzol, Anilin, Benzoylchlorid. Der Schmelzpunkt liegt über 350°; die Formel $C^{18}H^{10}O^4$ löst sich in $C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH_CH\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C^6H^4$ auf und der Bildung einer solchen Verbindung geht wahrscheinlich die Entstehung eines Körpers von der Formel

$$C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle \overset{COOH}{C}_\underset{COOH}{C}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C^6H^4$$

voran, der durch Kohlensäureabspaltung sich in den gelben Körper verwandelt, welcher demnach als Aethin-o-phenylendiketon oder Aethindiphtalyl zu bezeichnen ist. Jenes Zwischenprodukt zu isoliren ist nicht gelungen; es scheint leicht zersetzbar, wie wenigstens die gleich zu Anfang der Operation beginnende Kohlensäureentwicklung andeutet. Das Aethinphenylendiketon löst sich beim Kochen mit verdünnter Kalilauge langsam, besser im geschlossenen Rohr bei 100°. Nach erfolgter Lösung versetzt man die gelb gefärbte Flüssigkeit mit Salzsäure, wodurch die neue Säure als rasch krystallisirendes Oel abgeschieden wird. Zur Reinigung wird die wässerige Lösung desselben mehrfach mit Thierkohle behandelt. Die Analyse führte zur Formel $C^{18}H^{14}O^6$. Die Verbindung stellt dicke Prismen dar, die nicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslich sind. Schmelzp. 165,5 bis 166,5°. Man kann die neue Säure als o-Aethylenphenylenketoncarbonsäure oder als o-Aethylenbenzoyl-

carbonsäure bezeichnen und ihr die Formel

$$\begin{array}{l} CH^2\text{_}CO\text{_}C^6H^4COOH \\ | \\ CH^2\text{_}CO\text{_}C^6H^4COOH \end{array}$$

geben. Sie löst sich in Alkalien, freien wie kohlensauren, sowie in Ammoniak leicht auf. Die concentrirte Lösung des Ammoniaksalzes liefert beim langsamen Verdunsten schöne Blättchen; ihre Lösung gibt mit Kupersulfat einen bläulichweissen, mit Bleinitrat weissen Niederschlag der entsprechenden Salze. Ebenso erhält man das Silbersalz in kleinen, röthlich gefärbten Blättchen, die in heissem Wasser nur wenig löslich sind. Wirkt im geschlossenen Rohr bei 100° ein Ueberschuss von Brom auf Aethindiphtalyl, welches mit verdünntem Eisessig (ca. 20 procentig) übergossen ist, so entsteht ein Körper, der einige Male aus Alkohol krystallisirt, Werthe gab, die zur Formel $C^{18}H^{10}Br^2O^5$ passten. Der Körper stellt farblose, gut ausgebildete, glänzende, häufig nach einer Axe entwickelte Octaëder dar, ist in Alkohol, nicht in Wasser löslich. Durch kochenden Eisessig scheint er Zersetzung zu erleiden, da er dadurch eine tiefgelbe Farbe annimmt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 285—287°. Die Constitution der Verbindung entspricht dem Schema

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CO\\CO\end{array}\right\rangle CH\text{_}CBr^2\text{_}CO\text{_}C^6H^4\text{_}COOH.$$

Erhitzt man die o-Aethylenbenzoylcarbonsäure etwas über ihren Schmelzpunkt, wobei sie eine dunkelgelbe Farbe annimmt, Wasser abgibt und meist schon während des Erhitzens nach einigen Stunden erstarrt, extrahirt die kalte Schmelze zuerst mit wenig Alkohol, um noch unzersetzte Säure zu entfernen und krystallisirt den Rückstand mehrmals aus absolutem Alkohol um, so erhält man die Verbindung, $C^{18}H^{12}O^5$; dieselbe stellt lange, farblose Nadeln dar, die bei 228 bis 230° schmelzen und von Wasser oder kaltem Alkohol nicht, ziemlich leicht von heisem Alkohol gelöst werden. Sie sind sublimirbar. Die Säure wird von Ammoniak selbst nicht beim Erhitzen, noch von Alkalilauge in der Kälte gelöst, beim Erhitzen indessen geht sie nach und nach in Lösung, aus welcher durch Säurezusatz die o-Aethylenbenzoylcarbonsäure ausfällt. Dieses Verhalten characterisirt die Verbindung als Anhydrid. Wird ein Gemenge von 1 Thl. der o-Aethylenbenzoylcarbonsäure, 4 Thle. Jodwasserstoff (60%) und 4 Thle. amorph. Phosphor 4 bis 5 Stunden auf 160° erhitzt so bildet sich eine krystallinische Substanz, die nach dem Waschen mit heissem Wasser aus Alkohol umkrystallisirt wird. Dieselbe bildet kleine, warzenförmige Krystallgruppen; Schmp. 196—198°. Ihre Analyse führte zur Formel $C^{18}H^{18}O^4$ und Vff. nennen sie o-Aethylenbenzylcarbonsäure, deren Constitution dem Schema

$$\begin{array}{l} CH^2\text{_}CH^2\text{_}C^6H^4\text{_}COOH \\ | \\ CH^2\text{_}CH^2\text{_}C^6H^4\text{_}COOH \end{array}$$

entspricht.

Die Lösung des Ammoniaksalzes gibt mit Kupfersulfat einen bläulich-weissen, mit Bleinitrat einen weissen, krystallinischen Niederschlag der entsprechenden Salze. Das Silbersalz erhält man als einen weissen, in kaltem Wasser unlöslichen Niederschlag, der sehr lichtempfindlich ist. Eine Dibromäthylenbenzoylcarbonsäure, $C^{18}H^{12}Br^{2}O^{6}$ stellten Vrff. durch Eingiessen von Brom in die ätherische Suspension der Aethylenbenzoylcarbonsäure dar. Bald ist alles gelöst und dann bleibt nach dem Abdestilliren des Aethers eine harzige Masse, aus der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol die obengenannte Verbindung gewonnen wird. Der Körper stellt lange, weisse Prismen mit Endpyramiden dar und schmilzt unter Zersetzung bei 270—272°, fängt indessen schon bei 260° an zu erweichen. Von heissem Wasser wird er nicht gelöst, dagegen von heissem Alkohol. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Lösung der Aethylenbenzoylcarbonsäure in überschüssiger verdünnter Kalilauge erhält man ein Reductionsprodukt $C^{18}H^{14}O^{4}$ oder

$$C^{6}H^{4}\left\langle \begin{array}{c} CH - CH^{2} - CH^{2} - CH \\ \quad \rangle O \qquad\qquad O \langle \quad \\ CH \qquad\qquad\qquad\qquad CO \end{array} \right\rangle C^{6}H^{4}$$

, das lactidartige Anhydrid der o-Aethylenbenzhydrylcarbonsäure. Der Körper bildet schöne, lange, seidenglänzende Nadeln, die bei 208—210° schmelzen. Sie sind nicht in heissem Wasser, nur schwer selbst in heissem Alkohol löslich. Sie lassen sich mit wässerigem Ammoniak kochen, ohne dabei in Lösung zu gehen, Kalilauge dagegen löst sie beim längeren Kochen auf, Säuren fällen aus diesen Lösungen die ursprüngliche Substanz wieder aus.

Indigogruppe.

Salleron's Verfahren, den **Indigo** quantitativ zu bestimmen, theilte Tantin [1]) mit. Dieses Verfahren ist eine verbesserte Methode der colorimetischen Probe von Houton-Labillardière. Man pulversirt den Indigo, siebt ihn und löst dann 0,30 gr. des feinen Pulvers in Schwefelsäure bei 60—70° auf dem Wasserbade. Die Lösung wird zu 3 Liter verdünnt; von dieser Flüssigkeit werden 10 CC in ein Glasgefäss gebracht und in einem besonders construirten Apparate mit 10 CC einer reinen Indiglösung verglichen. Man fügt noch so viel Wasser zu, bis die Farben beider Proben gleich sind; die CC hinzugebrachten Wassers lassen auf das Verhältniss der Indigsorten schliessen.

1) Monit. scient. [3], 7, 1148.

Indigo bildet, wie Böttinger[1]) mittheilt, bei der Darstellung von Anthranilsäure nach Liebig's Methode als Nebenprodukt hauptsächlich noch Ameisensäure; er nimmt daher die Formel an:

$$C^8H^5NO + O + 2H^2O = C^7H^5(NH^2)O^2 + CH^2O^2$$

und für den Indigo die Formel $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\!-\!\\N\!=\!\end{matrix}\right\rangle CH$.

Ueber die Indigobereitung in Pondichéry und an der Küste Coromandel berichtet Dépierre.[2])

Durch Einwirkung von Ammoniak auf **Isatin** unter höherem Drucke erhielt Sommaruga[3]) 1. Isadindiamid, 2. einen in Alkohol leicht löslichen und 3. einen harzartigen Körper.

Nach einer weiteren Betrachtung dieser Körper kommt er zu folgenden Formeln:

$$\begin{array}{l} \overline{}CO \\ H^2C\!-\!C^6H^3\!-\!N \;| \\ H^2C\!-\!C^6H^3\!-\!N \;| \\ \underline{}CO \end{array} = C^{16}H^{10}N^2O^2 \text{ Indigblau}$$

$$\begin{array}{l} \overline{}CO \\ HO\!-\!HC\!-\!C^6H^3\!-\!N \;| \\ HO\!-\!HC\!-\!C^6H^3\!-\!N \;| \\ \underline{}CO \end{array} = C^{16}H^{10}N^2O^4 \text{ Isatin}$$

$$\begin{array}{l} \overline{}CO \\ H^2N\!-\!HC\!-\!C^6H^3\!-\!N \;| \\ H^2N\!-\!HC\!-\!C^6H^3\!-\!N \;| \\ \underline{}CO \end{array} = C^{16}H^{12}N^4O^2 \text{ Isatindiamid}$$

Der in Alkohol lösliche Körper könnte sein:

$$\begin{array}{l} \overline{}C\!-\!ONH \\ H^2N\!-\!HC\!-\!C^6H^3\!-\!N \;|\diagdown\;\; | \\ \;\;O\;\; | \\ H^2N\!-\!HC\!-\!C^6H^3\!-\!N \;|\diagup\;\; | \\ \underline{}C\!-\!ONH \end{array} = C^{16}H^{14}N^6O^3 \text{ Oxydiimidodiamidoisatin}$$

und der harzartige Körper entweder:

$$\text{I. } NH\left\langle\begin{array}{l} \overline{}CO \\ HC\!-\!C^6H^3\!-\!NH \;| \\ HC\!-\!C^6H^3\!-\!NH \;| \\ \underline{}CO \end{array}\right. \quad \text{oder}$$

$$\text{II. } \begin{array}{l} \overline{}C \\ HO\!-\!HC\!-\!C^6H^3\!-\!N \;\|\diagdown \\ \;NH \\ HO\!-\!HC\!-\!C^6H^3\!-\!N \;\|\diagup \\ \underline{}C \end{array}$$

Die zweite Formel stimmt mit dem Verhalten des Körpers besser

---

1) Berl. Ber. **10,** 269.

2) Dingl. pol. J. **225,** 601.

3) Berl. Ber. **10,** 432; Wien. Ber. II, 76, Juli; Ann. Ch. **190,** 367.

überein als die erste Formel, da er in alkalischen Flüssigkeiten leicht löslich ist.

Indol erhielten Baeyer und Caro [1]) beim Leiten von Aethylanilin, Diäthylanilin, Methyläthylanilin, Acetyläthylanilin, Dimethyl-o-toluidin durch glühende Röhren. Die reichlichste Ausbeute liefert das Diäthyl-o-toluidin.

Zur Synthese des Indols schreibt Prud'homme [2]), dass er Indol durch Destillation von Aethylenphenylamin, Diäthylendiphenylamin und Triäthylentriphenylamin mit Zinkstaub erhalten habe.

Indolin, ein Polymerisationsprodukt des Indols bekam Schützenberger [3]), indem er Indigblau mit 2 Theilen Barydhydrat, 1 ½ Thl. Zinkstaub und 10 Thle. Wasser auf 180° erhitzte. Das Produkt zog er mit Alkohol aus; beim Abdampfen blieb ein dunkler harziger Rückstand; derselbe ist in der Kälte spröde, wird aber noch unter 100° wieder weich. Dieses Harz wurde noch einmal mit Zinkstaub in einer Schale erhitzt, wobei ein Körper in schönen glänzenden Nadeln sublimirte. Schmp. gegen 245°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, denen er bläuliche Fluorescenz mittheilt. Dieser Körper hat basische Eigenschaften und liefert mit Säuren krystallisirbare, meist in Wasser unlösliche Salze. Die Analyse des Pikrats führt zur Formel: $C^{16}H^{14}N^{2}$, $C^{6}H^{3}(NO^{2})^{3}O$; die Base wird also $C^{17}H^{14}N^{2}$ sein. Mit Platinchlorid liefert das Indolin einen gelben, körnigen, krystallinischen Niederschlag; conc. Schwefelsäure löst das Indolin mit blauer Fluorescenz.

Unterbricht man die Operation bei Zeiten, so findet man in der gelben Barytlösung einen Körper, der an der Luft als ein pulverförmiger rother Niederschlag ausfällt; derselbe ist mit rother Farbe in Salzsäure löslich; aus Alkohol krystallisirt er dunkelroth; durch Ammoniak wird er vollständig ausgefällt. Die Analyse dieses basischen Körpers führte zur Formel: $C^{16}H^{12}N^{2}O$.

Indol aus Eiweiss mittelst Pankreas dargestellt, wird durch $Fe^{2}Cl^{6}$ ziemlich rasch verändert. Es entstand ein graugrünes Pulver, das sich in Anilin mit brauner Farbe löst und nicht flüchtig ist (A. Ladenburg [4])). Nach E. Baumann [5]) ist dieses Indol mit Phenol verunreinigt, von dem es durch Alkali getrennt werden muss. So gereinigtes Indol bräunte sich nicht mehr im Laufe der Zeit sondern blieb rein weiss.

1) Berl. Ber. **10**, 692; 1262.
2) Bull. soc. chim. **28**, 558.
3) Compt. rend. **85**, 147.
4) Berl. Ber. **10**, 1131.
5) Berl. Ber. **10**, 685.

Terpene und Campher.

Terpene.

Zur Unterscheidung der vielen isomeren Terpene schlagen W. A. Tilden und W. A. Shenstone [1]) vor, deren leicht krystallisirbare Verbindungen mit Nitrosylchlorid darszustellen. Nitrosylchlorid erhält man leicht durch Einwirkung von Kammerkrystallen auf Kochsalz. Das Terpen in seinem 3- oder 4-fachen Volum Chloroform gelöst wird mittelst Eis und Salz auf ungefähr — 10° gekühlt und mit Nitrosylchlorid gesättigt. Die Flüssigkeit nimmt eine hellgrüne Farbe an, und giebt beim Mischen mit dem doppelten Volum Alkohol farblose Krystalle, welche durch Waschen mit Alkohol gereinigt werden.

T. und S. finden, dass die Terpene des Amerikanischen und Französischen, des Salbei- und Wachholderöles bei 103° schmelzende Nitrosochloride bilden. Die aus letzteren erhaltenen Nitrosoterpene schmelzen bei 128,8°, und sind optisch inactiv. Je geringer die Wirkung der Terpene auf polarisirtes Licht desto leichter geht die Verbindung mit Nitrosylchlorid vor sich, desto weniger Wärme wird entwickelt und desto reichlicher ist die Ausbeute. Essenze de Portugal, Kümmelöl und Bergamotterpen geben bei 71° schmelzende, den polarisirten Strahl — 36,6° drehende Nitrosoprodukte, welche sich leicht durch die Krystallform unterscheiden.

Das aus der Frucht von Citrus Limetta gewonnene flüchtige Oel haben C. H. Piesse und C. R. A. Wright [2]) untersucht. Spec. Gewicht 0,90516 bei 15,5°, Siedepunkt 181°. Zwischen 181° und 186° destillirten ungefähr 70 Procent des Oeles, eine geringe Menge zwischen 186 und 250°. Aus dem theilweise zersetzten dunkelbraunen zähen Rückstande krystallisirte nach einigen Monaten ein Körper in strohgelben Krystallen, dessen Zusammensetzung der Formel $C^{24}H^{28}O^{5}$ entsprach. Derselbe ist von dem von E. Hoffmann [3]) beschriebenen, bei 245° schmelzenden Hesperidin $C^{22}H^{26}O^{12}$ durch seinen weit niedrigeren Schmelzpunkt 162°, verschieden. Die Lösung dieses Körpers in Alkohol ist neutral. In Kalilösung löst er sich zu einer citronengelben Flüssigkeit, aus welcher ihn Säuren ohne Zersetzung niederschlagen. Das unter 186° übergehende Destillat stellte sich als $C^{10}H^{16}$, ein Terpen heraus. Während das bei 178° siedende Terpen des Orangeöls bei Behandlung

1) Ch. Soc. J. Mai 1877.
2) Ch. Soc. J. 1877, **1**, 548.
3) Berl. Ber. **9**, 685.

mit Brom leicht Cymol giebt, konnte bei ähnlicher Behandlung des Citronen-Terpens nur eine sehr unbedeutende Menge Cymols erhalten werden.

Unter den **Terpenen des schwedischen Holztheers** aus Pinus sylvestris hat Albert Atterberg[1]) neben andern Stoffen Australen (Sdp. 156,5 bis 157,5°) und ein neues Terpen, welches Er Sylvestren nennt, gefunden. Das Australen hält A. A. für identisch mit dem Terebentin von Berthelot und Riban, glaubt jedoch, dass das von diesen und andern beschriebene flüssige Chlorhydrat keine chemisch reine Verbindung sei. Sylvestren siedet bei 173 bis 175°; spec. Gew. 0,8612 bei 16°. Monochlorhydrat noch nicht rein erhalten. Dichlorhydrat schmilzt bei 72 bis 73°. Alhoholische Kalilauge erzeugt aus diesem Dichlorhydrat ein nach Pelargonium graveloens riechendes Oel, welches eine Mischung von einem Terpen mit einem Terpinol zu sein scheint. Als das Dichlorhydrat mit Anilin erhitzt wurde, um Terpinolbildung zu vermeiden, entstand eine Mischung verschiedener Stoffe; ein destillirbarer Bestandtheil desselben ging bei 175 bis 180° über. Ferner theilt A. A. noch mit, dass nach seinen Erfahrungen das ätherische Oel der Fichtennadeln ein Gemenge, wahrscheinlich mehrerer Terpene sei.

Bei **Oxydation des Terpentinöls** soll nach Krafft[2]) ausser den bereits untersuchten Säuren noch eine andere Säure entstehen, welche neben Terpenylsäure[3]) sich bildend in der Mutterlauge bleibt und mit Hilfe ihres in Alkohol unlöslichen Calciumsalzes daraus isolirt wird. Salzsäure zersetzt dieses Ca-salz und Aether löst alsdann die Säure auf, die sich beim Verdunsten des Aethers in sehr schön ausgebildeten, durchsichtigen, monoklinen Krystallen ausscheidet und bei 163° schmilzt. Sodann soll neben Terephtalsäure auch Isophtalsäure aus Terpentinöl gewonnen werden. E. Sauer[4]) untersuchte andere Terpene auf ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel. Tereben verhält sich genau wie Terpentinöl, aber auch das Terpen des Citronenöls liefert dieselben Oxydationsproducte wie Terpentinöl.

Im **Terpentinöltheer**, d. h. in den flüssigen Produkten der Einwirkung starker Hitze auf Terpentinöl hat G. Schultz[5]) Benzol, Toluol, Xylol (wesentlich m-), unzerändertes Terpentinöl, Naphtalin, Phenanthren, Anthracen und Methylanthracen nachgewiesen.

Salbeiöl. M. P. Muir und S. Sugiura[6]) untersuchten das

1) Berl. Ber. **10**, 1202.
2) Berl. Ber. **10**, 522; 1661.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 341.
4) Berl. Ber. **10**, 522.
5) Berl. Ber. **10**, 113.
6) Phil. Mag [5] **4**, 336.

Oel, welches durch Destillation von **Salvia officinalis** mit Wasserdampf erhalten worden war. Das Oel war gelblich braun, roch salbenartig, hatte brennenden Geschmack und war neutral; es verharzt beim Stehen an der Luft selbst nach mehreren Monaten nicht, die Reaction blieb neutral; doch absorbirte es rasch Sauerstoff aus der Luft, wobei sich Ozon zu bilden scheint. Conc. Salpetersäure wirkt sehr heftig auf das Oel; es bildet sich eine harzartige Masse. Conc. Salpetersäure erzeugt eine zähe, braunrothe Masse, während unter lebhafter Wärmeentwicklung SO^2 entwickelt wird. Wird die halbflüssige Masse nach Verlauf von 24 Stunden mit Wasser destillirt, so erhält man ein öliges Destillat, welches nach dem Trocknen bei 215 bis 225° zurückbleibt in Form eines schwarzen, allmählig fest werdenden Harzes. Die Einwirkung trocknen Salzsäuregases ergab eine nicht constant zusammengesetzte, hauptsächlich bei 195—205° siedende, 1—2% Chlor enthaltende Substanz. Es scheint, dass der Kohlenwasserstoff des ursprünglichen Oels hauptsächlich polymerisirt wird. Bei der fractionirten Destillation des Oels wurden Flüssigkeiten erhalten von den resp. Sdp. 156—158°; 166—168° und 198—203°; ferner blieb ein fester Rückstand hauptsächlich von den zwischen 190 bis 220° siedenden Fractionen. Die Fraction 157—158° ist $C^{10}H^{16}$, ein Terpen. Dampfdichte entspricht dem Moleculargew. 134,92. Spec. Gew. des Terpens bei 15° = 0,8635. Brechungsindices $\mu A = 1,4611$; $\mu D = 1,4667$; $\mu H = 1,4855$ bei 24,5°; also spec. Brechungsvermögen 0,0534 und Refractionsäquivalent = 72,6. Spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -37,3$. Nitrosylchlorid erzeugt das Nitrosoterpen, $C^{10}H^{15}NO$, monokline Prismen; Schmp. 129°; alkoholische Lösung optisch inactiv. Aus der Vergleichung dieses Terpens mit dem Terebenthen des französischen Terpentinöls geht die Indentität beider Substanzen hervor. In der Kälte erzeugt conc. Schwefelsäure daraus Cymol. Brom ververband sich damit zu $C^{10}H^{16}Br^2$, ein schweres, farbloses Oel, welches bei der Destillation in HBr und mehrere Kohlenwasserstoffe, unter denen Cymol, zerfällt. Chromsäuremischung erzeugte Terephtalsäure und Essigsäure. Die Fraction 198 bis 203° enthält im Wesentlichen eine Salviol genannte Substanz $C^{10}H^{16}O$ und die Fraction 176—178° scheint eine Mischung der höher mit der niedersiedenden Fraction zu sein. Die Dampfdichte des flüssigen Theiles 198—203° führte zum Moleculargewichte 146,92. Neben diesem flüssigen Theil blieb aber noch ein fester Rückstand, der zwischen 190 und 220° siedenden Theil, welcher bei der Analyse auch zur Formel $C^{10}H^{16}O$ führte. M. und S. nennen ihn Salveicampher. Sein spec. Gew. ist grösser als das des gewöhnlichen Camphers; nach mehreren Sublimationen schmilzt er bei 184—186°; siedet bei 210°; krystallisirt in mono-

klinen Prismen; alkoholische Lösung ist optisch inactiv, in sehr viel Wasser etwas löslich, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aether; Salpetersäure löst ihn unter schwacher Entwicklung salpetriger Dämpfe; Schwefelsäure löst ihn langsam und Salzsäure nur nach langem Kochen. Wurde die Chloroformlösung mit Brom versetzt, so bildeten sich sofort rothe Krystalle, welche an der Luft unter Abgabe von HBr sofort schmolzen und schliesslich sich im Vacuum in andere, farblose Krystalle vom Schmp. 160—163° verwandelten. Mit P^2S^5 liefert Salveicampher Cymol und mit Chromsäuremischung Terephtalsäure. Conc. Salpetersäure verwandelte ihn in eine Camphersäure, $C^{16}H^{10}O^4$, welche bei 172—176° schmolz. Salveicampher scheint nach allen Beobachtungen mit Laurineencampher isomer zu sein.

Campher.

Trockener **Campher und trockenes Chloralhydrat** geben nach O. Zeidler [1]) ohne Zusatz eines Lösungsmittels bei einigem Verreiben ein klare Flüssigkeit. Es genügt die Anwendung beider Körper in molecularem Verhältnisse, um eine klare Lösung zu bekommen, welche selbst bei — 15 bis — 20° keine Krystalle ausscheidet, durch Wasser aber leicht in ihre Componenten zerlegt wird. Aus den Eigenschaften, besonders dem specifischen Drehungsvermögen, welches um 10° geringer ist, als das der Auflösungen des Camphers in verschiedenen Lösungsmitteln, scheint hervorzugehen, dass die Flüssigkeit nicht eine blosse Lösung, sondern eine moleculare Verbindung von Campher mit Chloralhydrat sei. Chloralalkoholat verhält sich ganz analog dem Chloralhydrat. Eine ganz ähnliche Beobachtung machte C. Saunders [2]). Nur hält Er die aus Chloralhydrat und Campher entstehende Flüssigkeit nicht für eine chemische Verbindung beider, da dieselbe beim Destilliren neben gefärbten öligen Produkten Campher und Chloralhydrat liefere. Die Zersetzbarkeit durch Wasser beobachtete C. S. gleichfalls, zeigt aber auch, dass die Flüssigkeit sich in allen Verhältnissen mische mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Olivenöl, während sie mit 1½ Thln. $CHCl^3$ eine klare Flüssigkeit bilde, die durch mehr Chloroform getrübt werde.

J. de Montgolfier [3]) theilt mit, dass das durch gemässigte Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Campher entstehende

---

1) Wien. Anz. 1877, 165.
2) Arch. Pharm. [3] **11**, 175, aus The Pharm. Journ. Transact. [3] N. 318 July 1876, p. 89.
3) Compt.-rend. **85**, 286.

Chlorid, entgegen der Behauptung Pfaundler's $C^{10}H^{16}Cl^2$ sei und mit Natrium gelinde erhitzt ein Camphen, $C^{10}H^{16}$ gäbe. Dasselbe schmilzt bei 57 bis 58°; $[\alpha]_D = + 44° 20'$. Gibt mit Salzsäure ein bei 147° schmelzendes Chlorhydrat, aus welchem durch Kalilauge wieder das ursprüngliche Camphen regenerirt wird.

Brom-Derivate des Camphers lassen sich, nach Armstrong und Matthews (Chem. Soc. 20'. Dec. 1877) am einfachsten erhalten durch Einwirkung der nöthigen Menge Broms auf im Wasserbade erhitzten Campher. Wird das Brom sehr langsam zugefügt, und in richtiger Menge so entsteht ein Monobromcampher, welcher sich leicht durch Waschen mit Alkalien und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen lässt. Dibromcampher resultirt auf analoge Weise, bei Anwendung der doppelten Quantität Broms. Das Derivat stellt glänzende farblose prismatische, bei 57° schmelzende Krystalle dar. Durch Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. wird dasselbe gelöst und zersetzt.

Die Wirkung des Jods auf Campher studirten Armstrong und Easkell (Chem. Soc. 20'. Dec. 1877).

E. A. Schmidt [1]) wiederholte seine frühere Angabe [2]) über **Cubebencampher.**

In einer Abhandlung [3]) berichtet J. de Montgolfier über das speç. Drehungsvermögen der **Borneole** oder **Camphole** resp. die Veränderung welche dasselbe erleidet, bei Aetherification des Borneols und Regeneration desselben aus seinen Aethern.

Dem **Patchoulicampher** gibt J. de Montgolfier [4]) die Formel $C^{15}H^{26}O$. Er beschreibt die Form und die optischen Eigenschaften der Krystalle genauer. Das spec. Drehungsvermögen in flüssigem Zustand ist $[\alpha]_D = -118°$; spec. Gew. = 1. Das Drehungsververmögen der in Alkohol von 95% gelösten Substanz ist genau das gleiche, doch nimmt es mit der Verdünnung bedeutend ab. Ist e das Verhältniss des Gewichtes des Lösungsmittels zum Gewichte der Lösung so besteht die Gleichung

$$[\alpha]_D = -124°{,}5 + 21\ e.$$

Die Dispersion ist ungefähr gleich derjenigen des Quarzes oder des Zuckers. Man hat $[\alpha]_D^r = -10°{,}37'$ und $\alpha_j = -11°45'$. Die Krystalle schmelzen bei 59° und kann der Campher sehr lange im flüssigen Zustande bleiben, auch haben sie eine grosse Neigung übersättigte Lösungen zu bilden. Leitet man einen Strom Salzsäuregas in die alkoholische Lösung, so erhält man eine Flüssigkeit, welche

1) Arch. Pharm. [3] **11,** 34; Berl. Ber. **10,** 188.

2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 345.

3) Compt. rend. **84,** 445.

4) Compt. rend. **84,** 88.

nach dem genügenden Auswaschen weder Chlor noch Sauerstoff enthält. Ebenso kann der Campher durch schwächere Einwirkungen in Wasser und einen Kohlenwasserstoff zerlegt werden; eine geringe Zersetzung findet schon bei Destillation des Camphers statt. Es genügt den Campher in der Kälte mit Salzsäure oder Schwefelsäure zu behandeln um ihn rasch in Kohlenwasserstoff zu verwandeln. Salpetersäure wirkt ähnlich, nur zerstört sie den Kohlenwasserstoff unter Bildung eines braunen, sauren Harzes. Eisessig zersetzt in der Siedhitze, während er in der Kälte nur unverändert löst. Acetanhydrid zersetzt in der Kälte sehr rasch. Der Kohlenwasserstoff wurde dargestellt durch mehrstündiges Erhitzen von Patchoulicampher mit einer Mischung von Eisessig und Acetanhydrid. Er hat die Formel $C^{15}H^{24}$; Sdp. 252 bis 254° unter 743 mm; spec. Gew. 0,946 bei 0° und 0,937 bei 13,5°; $[\alpha]_D = -42°10'$. J. de M. nennt ihn Patchoulin. Er verbindet sich nicht mit trockener Salzsäure. Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure lösen ihn nicht, aber färben ihn roth. Wenig löslich in Alkohol und in Essigsäure, mischt er sich in allen Verhältnissen mit Aether und Benzol. Am meisten Aehnlichkeit hat er mit dem Terpen aus Cubeben.

In seiner fünften Abhandlung über Verbindungen der Camphergruppe zeigt J. Kachler [1]), dass bei **Oxydation von Campher** durch Salpetersäure neben den schon früher bezeichneten Produkten, also neben Camphersäure und Camphoronsäure noch gebildet werden: Mesocamphersäure, $C^{10}H^{16}O^4$, Säure $C^9H^{14}O^6$ (Hydroxycamphoronsäure), Säure $C^9H^{12}O^7$, Säure $C^7H^{12}O^5$ oder $C^7H^{10}O^5$ und Dinitrohephtylsäure. Die Trennung und Reingewinnung dieser Säuren wird ausführlich beschrieben. Ueber die Säuren selbst werden folgende Angaben gemacht: Hydroxycamphoronsäure, $C^9H^{14}O^6$, trikline Krystalle; Schmp. 164,5°; saures Ammoniumsalz, $C^9H^{13}(NH^4)O^6$, Nadeln, Schmp. 178°. Neutrale Salze von NH^4 und K sind krystallisirbar, jedoch zerfliesslich. Saures Calciumsalz, $C^9H^{12}CaO^6 + 2H^2O$, Nadeln. Neutrales Ca- und Ba-salz, gummiartige Massen, $(C^9H^{11}O^6)^2Ca^3$ und $(C^9H^{11}O^6)^2Ba^3$. Kupfersalz, $(C^9H^{11}O^6)^2Cu^3$, blaugrüner Niederschlag. Silbersalz, $C^9H^{11}O^6Ag^3$, in heissem Wasser etwas löslicher Niederschlag. Brom verwandelt die Hydrooxycamphoronsäure in eine Säure, $C^9H^{12}O^6$, die gut krystallisirt und bei 226° schmilzt; isomer mit Oxycamphoronsäure.

Säure (B) $C^7H^{10}O^5$ oder $C^7H^{12}O^5$, Nadeln, Schmp. 145°.

---

1) Wien. Ber. II, **76,** July 1877; Ann. Ch. **191,** 143; vrgl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1874, 442.

Säure (C) $C^9H^{12}O^7$, federartige Krystalle, Bariumsalz, $C^9H^{11}baO^7+3H^2O$, weisses, sandiges Pulver; Kupfersalz, $C^9H^{11}cuO^7+3CuO$.

Dinitrohephtylsäure [1]. Bariumsalz, $(C^6H^9N^2O^6)^2Ba+3H^2O$. J. K. bestätigt die Bildung von Mononitrohephtylsäure bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Dinitrohephtylsäure (Krystallbeschreib. der Mononitrosäure, siehe Abh.). zeigt ferner, dass die Mononitrohephtylsäure die Reaction der Pseudonitrolbildung zeigt und dass sich aus ihr und Barytwasser ein Bariumsalz $C^6H^9BaNO^4$ bilden lassen. Ferner findet J. K., dass Dinitrohephtylsäure auch durch Reduction mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung z. Th. in Mononitrohephtylsäure verwandelt werde, während der grössere Theil weiter, wahrscheinlich in Kohlensäure, salpetrige Säure und ein stickstofffreies Oel zerfällt. Die Einwirkung von Zinn- und Salzsäure erzeugt aus Dinitrohephtylsäure Methylisopropylketon, NH^3, NH^3O und CO^2 nach der Gleichung

$$C^6H^{10}N^2O^6+5H^2=C^5H^{10}O+NH^3+NH^3O+CO^2+2H^2O$$

Alkalien und Baryt zersetzen beim Erhitzen in ganz analoger Weise nur wird dann statt NH^3 und Hydroxylamin Alkalinitrit oder Bariumnitrit gebildet, doch entsteht stets eine nicht unbeträchtliche Menge Monohephtylsäure. Brom ist bei 150° ohne Einwirkung auf Dinitrohephtylsäure und bei 145° auf Mononitrohephtylsäure. Zinn- und Salzsäure reduciren Mononitrohephtylsäure zu Methylisopropylketon, CO^2 und NH^3O. Barythydrat scheint ähnlich zu wirken, jedoch statt des Ketons das entsprechende Carbinol zu bilden nach der Gleichung:

$$2C^6H^{11}NO^4+3Ba(OH)^2=2C^5H^{12}O+Ba(NO^2)^2+2BaCO^3+2H^2O.$$

Auf Grund dieser Erfahrungen stellt J. Kachler folgende Formeln auf.

Mononitrohephtylsäure.	Dinitrohephtylsäure.
$(CH^3)^2$	$(CH^3)^2$
ǁ	ǁ
C–COOH	C–COOH
|	|
$CH(NO^2)$	$C{=}(N^2O^4)$
|	|
CH^3	CH^3

Auch J. de Montgolfier [2] hat sich mit der Oxydation des Camphers beschäftigt. Er leitet Luft durch eine siedende Lösung von Natriumcampher in einem Kohlenwasserstoff, in mehr oder minder raschem Strome. Ein langsamer Luftstrom erzeugt eine Säure, acide camphique, $C^{10}H^{16}O^2$ neben wenig Camphersäure $C^{10}H^{16}O^4$.

---

1) Kullhem, Ann. Ch. Ph. **163**, 230 und Jahresber. f. r. Ch. 1873, 126.

2) Compt. rend. **85**, 961.

Ein rascher Luftstrom bildet hauptsächlich Camphersäure. Kaliumpermanganat oxydirt die erste Säure indem eine neue flüssige, syrupöse Säure, acide oxycamphique, $C^{10}H^{16}O^3$ entsteht, neben etwas Camphersäure, worin die neue Säure bei weiterer Oxydation verwandelt wird, und ein wenig Essigsäure, sowie einer krystallisirenden Säure, deren Untersuchung noch nicht hat ausgeführt werden können. Unter etwas andern, nicht näher bestimmbaren Bedingungen liefert die Säure $C^{10}H^{16}O^2$ eine neue von J. de M. Phoronsäure genannte, krystallisirende Säure von der Formel $C^9H^{16}O^2$.

Camphersäure-Anhydrid Bildung, siehe pag. 132.

F. Wreden[1]) hat den schon früher von ihm erhaltenen Kohlenwasserstoff C^8H^{14} aus **Oxycamphersäure-Anhydrid** genauer untersucht. Er zeigt, dass derselbe neben kleinen Mengen von C^8H^{16} (Hexahydroisoxylol) entsteht auch beim Erhitzen von Camphersäure mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 140°, dass er aber leicht erhalten wird, wenn man statt Salzsäure Jodwasserstoff anwendet. Er zeigt ferner, dass der Kohlenwasserstoff, Sdp. 119°, Dpfd. 3,72, spec. Gew. 0,813 bei 0° und 0,794 bei 19° isomer ist mit dem von Moitessier aus camphersaurem Kupfer dargestellten Kohlenwasserstoff, da letzterer bei 104 bis 107° siedet. Der bei 119° siedende Kohlenwasserstoff liefert bei Oxydation viel Isophtalsäure, wenig Terephtalsäure und Essigsäure, beim Nitriren nur Trinitroisoxylol. F. W. nennt ihn daher Tetrahydroisoxylol und bezeichnet die **inactiven Modificationen der Camphersäuren** als Tetraisoxyloldicarbonsäuren, $C^6H^8(CH^3)^2(CO^2H)^2$.

Anilinfarben.

Mit dem Namen **Chrysoïdin** wird ein gleichzeitig von H. Caro und Otto N. Witt entdeckter orangegelber Farbstoff belegt, der nach den Untersuchungen A. W. Hofmann's[2]) das Chlorhydrat einer Base $C^{12}H^{12}N^4$ ist. Analytische und synthetische Versuche haben A. W. H. zur Ansicht geführt, dass diese Base Diamidoazobenzol ist, und dass ihr Nitrat entsteht aus m-Diamidobenzol und salpetersaurem Diazobenzol. Otto N. Witt[3]) sah

1) Ann. Ch. **187**, 168.

2) Berl. Ber. **10**, 213; Monit. scient. [3] **7**, 1156; Berl. Monatsber. 1877, 62; Dingl. pol. J. **225**, 197.

3) Berl. Ber. **10**, 654. Auf einige andere Mittheilungen von Otto N. Witt (Berl. Ber. **10**, 350) zur Geschichte des Chrysoïdins und von A. W. Hofmann (Berl. Ber. **10**, 388) können wir nur verweisen, da dieselben

sich in Folge dieser Mittheilung A. W. H's. veranlasst auch seinerseits die über das Chrysoïdin gemachten Erfahrungen zu veröffentlichen, die Er früher noch als Fabrikgeheimniss zurückgehalten hatte. Ihm verdanken wir die genaue Beschreibung der Darstellungsweise und einiger Reactionen des Chrysoïdins.

Die Darstellung des Chrysoïdins geschieht durch Vermischen einer 1procentigen Lösung eines Diazobenzolsalzes mit 10-procentiger m-Diamidobenzollösung, wobei ein blutrother Niederschlag entsteht. Durch Auflösen des so entstandenen Chrysoïdinsalzes in kochendem Wasser, Fällen der auf 50° erkalteten, etwa 10procentigen Lösung mit Ammoniak, Krystallisation aus 30procentigem Alkohol und endlich aus siedendem Wasser erhält man die reine Base in feinen, schön gelben Nadeln vom Schmp. 117,5°. Dieselben sind sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Anilin. Das Chrysoïdin ist eine ziemlich starke Base, die indess nur mit einem Molekül Säure beständige Salze bildet. Diese lösen sich unzersetzt mit prachtvoll gelber Farbe in heissem Wasser; auf Zusatz eines grösseren Säureüberschusses entstehen die schön carmoisinroth gefärbten, zweifach sauren Salze, die indessen in festem Zustande nicht erhalten werden können. — Die einfach sauren Salze krystallisiren aus ihren heissen Lösungen in zwei verschiedenen Krystallformen, die oft nebeneinander gefunden werden. Durch langsames Erkalten der Lösungen erhält man derbe, stark glänzende, anthracitschwarze Octaëder, die sich treppenförmig gruppiren. Je rascher sie sich bilden, desto dünner werden sie und bei sehr schnellem Erkalten gesteht die ganze Flüssigkeit zu einer hochrothen, aus eng verschlungenen, mikroskopisch feinen Nadeln gebildeten Gallerte. In diesen Eigenschaften sind sich das Chlorhydrat, Nitrat, Sulfat und Oxalat täuschend ähnlich. Das Acetat ist ein unkrystallisirbarer grünschillernder, schwarzer, in kaltem Wasser in jedem Verhältniss löslicher Syrup. Das Chlorhydrat bildet mit Metallchloriden Doppelsalze, die meist gut krystallisiren. Das Zinkdoppelsalz fällt als krystallinischer braunrother Niederschlag beim Zusatz einer Lösung von Zinkchlorid zu einer warmen Chlorhydratlösung. Dasselbe ist in kaltem, reinem Wasser ziemlich löslich, unlöslich in einer Lösung von Zinkchlorid. Dimethylchrysoïdin. Das Jodhydrat desselben erhält man durch Einwirkung von CH^3J auf Chrysoïdin in der Wärme. Die freie Base krystallisirt undeutlich aus heissem mit wenig Alkohol versetztem Wasser. Dibenzylchrysoïdin

---

lediglich Prioritätsreclamationen und Erwiederungen hierauf enthalten. Diesen Mittheilungen ist obige Angabe über die Entdeckung des Chrysoïdins entnommen.

entsteht aus Benzylchlorid und Chrysoïdin bei 100°. Tetramethylchrysoïdin bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf Tetramethylphenylendiamin. Alle diese Körper färben Seide und Wolle schön gelb und zwar um so röther, je höher ihr Molekulargewicht ist. Namentlich das Benzylchrysoïdin ist ein prachtvoll glänzender Farbstoff.

Diacetylchrysoïdin, aus Chrysoïdin und überschüssigem Acetanhydrid, bildet aus Eisessig krystallisirt orangegelbe, demantglänzende, sternförmig gruppirte, kurze, dicke Prismen oder Nädelchen, die auf gewissen Flächen einen geringen, bläulichen Dichroïsmus zeigen. Schmp. 250,5°.

Die Reduction des Chrysoïdins mit Zinkstaub und Essigsäure scheint zu Hydrazokörpern zu führen; es entstehen hellgelbe Lösungen, die begierig Sauerstoff unter theilweiser Rückbildung von Chrysoïdin verschlucken. Zinn- und Salzsäure reduciren energischer und bilden neben Anilin (nahezu theoretische Menge) eine Base, die viele Reactionen mit Triamidobenzol gemein hat (O. N. Witt). A. W. Hofmann hatte zuerst angegeben, dass bei Reduction des Chrysoïdins nur Diamidobenzol entstehe, später aber auf Reclamation Peter Griess [1]) bestätigt, dass nur Anilin und Triamidobenzol entsteht. Diacetylchrysoïdin liefert nach O. N. W. bei Reduction unter Abspaltung der Acetylgruppen dieselben Produkte wie das Chrysoïdin. Erhitzt man freies oder essigsaures Chrysoïdin in einer Retorte auf 150 bis 175°, salzsaures Chrysoïdin auf 200° oder Diacetylchrysoïdin auf 300°, so tritt Schmelzung, Aufblähung und Schwärzung unter gleichzeitiger Destillation von Anilin ein. Aus dem Retortenrückstande liess sich nach Zersetzung des Acetats durch angesäuerten Alkohol ein rothvioletter Farbstoff ausziehen. Derselbe scheint identisch mit dem Chrysoïdinindulin (siehe unten) zu sein. Erhitzt man Chrysoïdin mit verdünnter Salzsäure auf 150 bis 160° so entstehen neben Stickstoff Phenol und ein rother Farbstoff, der wie es scheint seine Entstehung der Oxydation von Triamidobenzol verdankt.

Wie alle Diazoamidokörper erzeugt auch das Chrysoïdin mit Amiden Farbstoffe, welche O. N. Witt nach dem Vorgange Caro's als Induline bezeichnet. Mit Anilin liefert Chrysoïdin einen schmutzigrothvioletten Farbstoff, das Chrysoïdinindulin.

Unter gewissen Umständen scheint das Chrysoïdin eine Diazoverbindung bilden zu können. Dieselbe ist indessen so leicht zersetzlich, dass eine Untersuchung noch nicht hat ausgeführt werden können. Concentrirte Schwefelsäure löst Chrysoïdin auf und diese Lösung gibt

1) Berl. Ber. **10**, 390.

nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade beim Eingiessen in kaltes Wasser einen voluminösen Niederschlag, der abfiltrirt, ausgewaschen und in Ammoniak gelöst wird. Setzt man zu der siedenden Lösung Chlorbarium so krystallisirt beim Erkalten das Bariumsalz der Chrysoïdinsulfosäure, $(C^{12}H^{11}N^4SO^3)^2Ba$, in prachtvollen, goldglänzenden, braunen Krystallschuppen. Natriumsalz, leicht löslich, musivgoldähnliche Schuppen. Kupfersalz braunrother Niederschlag. Eisenoxydsalz, gelbbraune, gelatinöse Flocken. Freie Chrysoïdinsulfosäure, rother bis dunkelbrauner amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag. In Salzsäure mit prachtvoller Carminfarbe löslich. Die Reduction der Sulfosäure mit Zinn- und Salzsäure liefert kein Anilin. O. N. Witt giebt dem Chrysoïdin die Formel

$$SO^3H-C_6H_4-N=N-C_6H_3(NH^2)^2$$

Interessant ist eine Bemerkung von Griess[1]) über die Reaction, welcher das Chrysoïdin seine Entstehung verdankt. Griess fand, dass in der Bildung von, dem Chrysoïdin ähnlichen, also aus Diazoverbindungen und Diamidoderivaten entstehenden Farbstoffen folgende Regel zu sein scheint: Die Bildung der Chrysoïdinfarbstoffe ist vollkommen unabhängig von der Natur der Diazoverbindungen, aber abhängig von der Constitution der Diamidoverbindungen, und zwar in der Weise, dass sie nur dann stattfindet, wenn die letzteren (mögen diese Säuren oder Basen sein), die beiden Amidogruppen, nach der Kekulé'schen Theorie in der Metastellung (1.3) enthalten.

Im Anschluss an seine Untersuchung des Chrysoïdins beschreibt A. W. Hofmann[2]) eine durch Einwirkung von Toluylendiamin (Schmp. 99°) auf Diazotoluol (aus p-Toluidin) entstehende Base. Dieselbe ist ebenfalls ein Farbstoff und wo möglich noch schöner als das Chrysoïdin. Sowohl die freie Base, als auch die Salze krystallisiren sehr leicht. Die Base, $C^{14}H^{16}N^4$, aus der siedenden alkoholischen Lösung des Chlorhydrats durch wässriges Ammoniak in Freiheit gesetzt, krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit in schönen, orangegelben, gewöhnlich sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmp. 183°; leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich selbst in siedendem Wasser. Chlorhydrat, $C^{14}H^{16}N^4$ HCl, rothe Nadeln. Auch A. W. Hofmann fand wie Griess, dass p-Phenylendiamin mit Diazoverbindungen keinen Farbstoff giebt.

---

1) Berl. Ber. **10**, 389. 2) Berl. Ber. **10**, 218.

Fuchsin im Wein weist Cotton[1]) nach, indem er denselben filtrirt und das Filter in der Flasche mit Aether, Ammoniak und Essigsäure behandelt. Fordos[2]) gibt folgende Methode an; 10 CC des Weins werden mit 1 CC Ammoniak versetzt, die Flüssigkeit mit 10 CC Chloroform geschüttelt, das Chloroform abgehoben und in einer Schale, in welcher sich ein Stückchen weisser Seide befindet, verdampft; dieselbe färbt sich roth, falls Fuchsin zugegen war. Nach dieser Methode soll sich auch die Menge Fuchsin approximativ bebestimmen lassen. Béchamp[3]) weist Fuchsin und ähnliche Färbemittel nach, indem er dem Weine Bleilösung, die mit $^1/_{10}$ ihres Volumens Ammoniak versetzt ist, zufügt. Der Niederschlag wird aufgekocht, abfiltrirt, in destillirtem Wasser suspendirt und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das gefällte Schwefelblei enthält alles Fuchsin, das man mit Alkohol ausziehen und durch weisse Seide nachweisen kann. Auch eine andere Methode wird von ihm angegeben: Man fügt zu 20 bis 25 CC. Wein conc. Barytwasser, bis die Lösung hell wird und alkalisch reagirt. Nach einigem Erwärmen auf dem Wasserbade filtrirt man, und theilt die Flüssigkeit in zwei ungleiche Theile, wovon man den kleineren mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, um an der entstehenden Röthung das Fuchsin zu erkennen, während der grössere mit Aether geschütttelt wird; den Aether hebt man nachher ab und destillirt ihn mit einer Spur Essigsäure ungefähr [zu Trockne; bleibt ein rother Rückstand so war Fuchsin zugegen. Baudrimont[4]) gibt an, man solle einen Tropfen Wein auf die Hand giessen und nach einigen Augenblicken mit Wasser abwaschen; eine bleibende Röthung deutet auf Fuchsin. Die Methode von Mach[5]) beruht auch auf der Fällbarkeit des Fuchsins mit Bleilösung durch Schwefelwasserstoff.

Reines Fuchsin wird nach Schaer[6]) in verdünnter Lösung durch wenig Chlor oder Brom hellgelb gefärbt, während unreines Fuchsin blauviolette Farbe annimmt; wird daher eine Probe Wein durch Cl oder Br blauviolett gefärbt, so ist Fuchsin zugegen, dagegen ist bei nicht blauvioletter Färbung die Abwesenheit nicht bewiesen.

Ueber die Wirkungen des reinen Fuchsins theilen Feltz und Ritter[7]) mit, dass dasselbe sowohl in den Magen, als auch direct in das Blut gebracht, den Urin färbt und die Bildung von Albumin in demselben veranlasst.

Fuchsinlösungen geben nach Liebermann[8]) einen characteristischen Absorptionsstreifen im Spectrum zwischen D und E;

1) Bull. soc. chim. **27,** 154.
2) Monit. scient. [3] **7,** 77.
3) Compt. rend. **84,** 131.
4) Compt. rend. **84,** 1246.
5) C.Bl. 1877, 60.
6) Pharm. Z. Russl. **16,** 306.
7) Monit. scient. [3] **7,** 77.
8) Berl. Ber. **10,** 866.

dasselbe kann noch bei einer Verdünnung von 1:500 000 nachgewiesen werden.

Methylviolett stellten Brunner und Brandenburg[1]) durch Einwirkung von Brom auf Dimethylanilin dar und zwar nach der Gleichung:

$$3C^6H^5\text{-}N\langle{}^{CH^3}_{CH^3} + 3Br^2 = 6HBr + C^{20}H^{15}(CH^3)^4Nr^3$$

Das Einwirkungsproduct wird nach Zusatz von etwas Essigsäure so lange auf 120° erhitzt, bis eine herausgenommene Probe erstarrt und auf Zusatz von Wasser mit Kupfersalz sich abscheidet. Eine Analyse gab die Formel: $C^{20}H^{15}(CH^3)^4N^3 + 4HBr$.

Erhitzt man das Tetrabromhydrat über 120°, so entweicht HBr und die Farbe wird rothviolett, auf 180° erwärmt, wird sie rothbraun.

Durch Erhitzen von 3 Mol. Dimethylanilin, 3 Mol. Benzylchlorür und 2 Mol. Brom am Rückflusskühler bei 120° entstand ein grüner, und durch Anwendung von 2 oder 1 Mol. Benzylchlorür auf 3 Mol. Dimethylanilin ein hell- oder dunkelbrauner Farbstoff.

Diphenylaminblau erhielten Brunner und Brandenburg indem sie 2 Mol. Diphenylamin und 2 Mol. o-Toluidin in Eisessig lösten und allmählig 6 Mol. Brom zufliessen liessen. Nach Destillation des Eissessigs wurde der Rückstand einige Stunden auf 150° und schliesslich so lange auf 180° erhitzt, bis die Masse fest wurde und Kupferglanz zeigte. Die Vrff. erhielten auch Rosanilin durch Einwirkung von Brom auf reines Anilin, oder auf festes und flüssiges Toluidin mit Anilin.

Anilinschwarz, auf electrolytischem Wege dargestellt, brachte Goppelsröder[2]) durch rauchende Schwefelsäure in Lösung; mit Wasser wird daraus ein grüner Niederschlag gefällt, der sich in viel Wasser löst und durch Reductionsmittel entfärbt wird; an der Luft gewinnt das Reductionsprodukt allmählig seine Farbe wieder. Er fand für die Base des Anilinschwarz die Formel $C^{24}H^{20}N^4$ und stellte seine Constitutionsformeln auf

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}N - \\ \quad\quad\;\; | \\ C^6H^5\text{-}N \\ \quad\quad\;\; \| \\ C^6H^5\text{-}N \\ \quad\quad\;\; | \\ C^6H^5\text{-}N - \end{array}\right] \quad \text{und} \quad \begin{array}{ccc} & NH & \\ \diagup & & \diagdown \\ C^6H^4 & & C^6H^4 \\ | & & | \\ NH & & NH \\ | & & | \\ C^6H^4 & & C^6H^4 \\ \diagdown & & \diagup \\ & NH & \end{array}$$

Die Base ist eine Tetrazoverbindung, durch rauchende Schwefelsäure entsteht eine Sulfosäure.

1) Berl. Ber. **10,** 1844.
2) Dingl. pol. J. **224,** 439; Bull. soc. chim. **27,** 386; Compt. rend. **84,** 447. Monit. scient. [3] **7,** 1154.

Durch Schmelzen der Base mit saurem schwefelsaurem Kali ererhielt er einen Körper, der sich mit hellrother Farbe löste, starke Fluorescenz zeigte und ähnlich reagirte wie das Naphtalinroth.

Coquillion[1]) stellte ebenfalls Anilinschwarz electrolytisch dar.

Prud'homme[2]) erhielt durch Einwirkung von doppelt chromsaurem Kali und conc. Schwefelsäure auf Anilin eine Reihe verschieden gefärbter Produkte.

Nietzki[3]) stellte durch Behandeln der essigsauren Base des Anilinschwarzes einen blauen Farbstoff dar.

Jeanmaire[4]) und Köchlin frères[5]) empfehlen, um dem Grünwerden des Anilinschwarzes vorzubeugen, dasselbe noch weiter zu oxydiren mit Eisenoxydsalzen, Chromsäure oder leicht zersetzbaren Chloraten, wie Aluminiumchlorat.

Ueber Vanadanilinschwarz theilt Witz[6]) mit, dass 1 Thl. Vanadium im Stande ist 135 000 bis 270 000 Thle. salzsaures Anilin in Schwarz zu verwandeln; im Grossen wendet er auf 80 gr. salzsaures Anilin 1,3 mgr. Vanadium an und zwar bedient er sich der Chlorverbindung. Er zeigt ferner, dass bei Druckfarben der Vanadiumzusatz um so geringer sein kann, je mehr Anilin die Farbe enthält; als Blendfarbe wird Methylviolett benutzt.

Ueber die Anwendung anderer Basen an Stelle des Anilins bei der Darstellung des Anilinschwarz berichtet Lauth[7]). Nitranilin gibt Dunkelchamois, Benzylenphenylenamin und Phenylendiamin Schwarz, Toluylendiamin je nach Verwendung von Kupfer-, Eisen- oder Zinnverbindungen, echte, braune, cachou und modefarbige Töne.

Anilinschwarz liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter SO^4H^2 Chinon und Hydrochinon. (R. Nietzki[8])).

Nach R. S. Dale und C. Schorlemmer[9]) wird das durch Einwirkung von Ammoniak auf Aurin erhaltene **Peonin,** oder rothe Aurin, wenn mit alkoholischer Ammoniaklösung mehrere Tage lang auf 150° erhitzt, in Rosanilin übergeführt.

Destillirt man **rothes Aurin** mit Aetzkali, so erhält man nach Dale und Schorlemmer[10]) ein anilinhaltiges Destillat, erhitzt man es einige Tage mit alkoholischem Ammoniak auf 150—180°, so wird die Lösung gelblich; die Flüssigkeit enthält dann eine farblose

1) Monit. scient, [3] **7,** 1153.
2) Monit. scient. [3] **7,** 1154.
3) Monit. scient. [3] **7,** 1154.
4) Dingl. pol. J. **224,** 448.
5) Monit. scient. [3] **7,** 81.
6) Dingl. pol. **224,** 639; Monit. scient. [3] **7,** 1153.
7) Dingl. pol. J. **223,** 444.
8) Berl. Ber. **10**, 1934.
9) Ch. Soc. J. August 1877.
10) Berl. Ber. **10,** 1016.

krystallinische Base, die alle Eigenschaften des Rosanilins besitzt; sie löst sich in Essigsäure mit rother, in starker Salzsäure mit dunkelgelber Farbe auf, die beim Verdünnen ebenfalls roth wird. Die Base wurde in Hofmann's Violett, Anilingrün und Anilinblau überführt; sie wird wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$C^{20}H^{14}O^{3} + 3NH^{3} = C^{20}H^{17}N^{3} + 3H^{2}O \text{ gebildet.}$$

Wird Aurin[1]) mit weingeistigem Ammoniak längere Zeit auf 150° erhitzt, so geht das gebildete Rosanilin in Leukanilin über; der Alkohol wirkt dabei reducirend. Man könnte hieraus schliessen, dass Rosanilin aus Aurin nach folgender Gleichung entsteht:

$$C^{20}H^{14}O^{3} + 3NH^{3} + C^{2}H^{6}O = C^{20}H^{19}N^{3} + 3H^{2}O + C^{2}H^{4}O;$$

dass dies jedoch nicht geschieht, ergibt sich daraus, dass Rosanilin sich leicht bildet, wenn Aurin mit wässrigem Ammoniak 20 Stunden auf 120° erhitzt wird; lässt man die Temperatur auf 180—200° steigen, so entstehen neben Rosanilin andere farblose Körper.

Die Geschichte der **Rosolsäure** und deren Beziehungen zum Rosanilin stellt R. v. Wagner[2]) in einer längeren Abhandlung zusammen.

Bei der Reinigung des rohen Corallins fand Zulkowsky[3]), dass sich durch SO^{2} eine grosse Menge Harz (50%) abschied. Dasselbe schmilzt in kochendem Wasser, wird beim Erkalten spröde und besitzt eine blassrothe (weisse[4]) Farbe. In Alkalien löst es sich auf; setzt man zu dieser Lösung Ferridcyankalium, so entsteht eine tiefrothe Färbung; Salzsäure fällt jetzt einen dunkelrothen Niederschlag, der sich von der Rosolsäure durch die Farbe der alkalischen Lösung unterscheidet. Den Niederschlag bezeichnet Zulkowsky als Pseudorosolsäure. Wird Corallin mit Aetzkali geschmolzen, so entsteht neben anderen Producten p-Oxybenzoësäure. Ferner fand Zulkowsky, dass Rosolsäure, in abs. Alkohol gelöst, durch alkoholisches Kali quantitativ ausgefällt wird. In einer späteren Abhandlung[4]) gibt Zulkowsky an, dass es ihm gelungen sei, aus Corallin 5 verschiedene Körper abzuscheiden, und dass ein Gemenge von 2 Molecülen Kresol, 1 Mol. Phenol und 3 Molecülen Schwefelsäure mit gepulverter Arsensäure auf 120° erhitzt Rosolsäure in grösserer Menge liefert. Er betrachtet die Bildung der Rosolsäure analog der Bildung des Rosanilins und stellt folgende Formeln auf:

```
                   _CH³                         _CH³
              C⁶H²<NH                      C⁶H²<O
NH²_C⁶H³<      |    |        OH_C⁶H³<       |    |
              C⁶H²<NH                      C⁶H²<O
                   ‾CH³                         ‾CH³
        Rosanilin.                  Rosolsäure.
```

---

1) Berl. Ber. **10**, 1123.
2) Dingl. pol. J. **225**, 190.
3) Berl. Ber. **10**, 460.
4) Berl. Ber. **10**, 1202.

Naphtalin.

Ein neues Dinaphtyl beschreibt Watson Smith [1]). Bei der Darstellung des Isodinaphtyls tritt eine bedeutende Menge einer gelben Substanz auf, welche sich theilweise in Petroleumäther zu einer schön rothen Flüssigkeit löst. Aus dieser Lösung lassen sich zwei Körper von der Zusammensetzung des Dinaphtyls, $C^{20}H^{14}$, erhalten, von welchen der eine, in gelblichen Blättchen krystallisirende, und bei 147° schmelzende mit dem von Otto und Lossen [2]) beschriebenen Dinaphtyl identisch zu sein scheint, während der zweite von W. S. erhaltene Körper in warzigen Krystallen auftritt, und bei 75° schmilzt. Dieses betrachtet W. S. als ein neues Dinaphtyl.

O. Widmann [3]) gibt eine Zusammenstellung sämmtlicher **Chlorderivate des Naphtalins.**

β-Dichlornaphtalin, Schmp. 67—68°, hat Severin Jolin [4]) aus bromnaphtalinsulfosaurem Kalium und PCl^5 dargestellt. Es liefert bei Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,3) eine Dichlorphtalsäure, deren Anhydrid in bei 185 bis 186° schmelzenden Nadeln sublimirt, und die wahrscheinlich identisch ist mit der aus δ-Trichlornaphtalin gewonnenen Dichlorphtalsäure. γ-Dichlornaphtalin, Schmp. 107°, gibt bei Oxydation mit Salpetersäure Nitrochlorphtalsäure, deren Kaliumsalz grosse, bei über 300° explodirende Krystalle bildet [A. Atterberg [5])]. γ-Dichlornaphtalin wurde in Chloroformlösung mit Chlor behandelt und entstanden je nach der Temperatur der Chloroformlösung verschiedene Producte. Wenn man die Chloroformlösung abkühlt und den Chlorüberschuss durch Schütteln mit einer Potaschelösung wegnimmt, ehe man das Chloroform abdestillirt, so entsteht als Hauptproduct γ-Dichlornaphtalintetrachlorid, $C^{10}H^6Cl^2 \cdot Cl^4$, ziemlich grosse, mehrflächige, prismatische Krystalle, Schmp. 85°, neben kleineren Mengen von Trichlornaphtalindichlorid, $C^{10}H^5Cl^3 \cdot Cl^2$, grosse, glänzende Krystalle, Schmp. 95°. Diese beiden Chloride liefern mit alkoholischem Kali δ-Tetrachlornaphtalin, feine weisse, weiche Nadeln, Schmp. 141°. Wenn man aber nach der Sättigung mit Chlor (siehe oben) das Chloroform gleich abdestillirt, so entsteht neben einer geringen Menge zweier Chlornaphtaline (Schmp. 210 und ca. 72°) hauptsächlich Trichlornaphtalindichlorid

1) Ch. Soc. J. 1877, **1,** 559.
2) Ann. Ch. Ph. **147,** 260.
3) Bull. soc. chim. **28,** 505.
4) Berl. Ber. **10,** 547; Bull. soc. chim. **27,** 409.
5) Siehe die pag. 481 citirte Abh.

(Schmp. 93°). Wird δ-Tetrachlornaphtalin nitrirt so entsteht Nitro-δ-tetrachlornaphtalin, rhombische Tafeln, Schmp. 154 bis 155°, welches mit PCl^5 das β-Pentachlornaphtalin, weisse, weiche Nadeln, Schmp. 117° liefert. Dieses letztere gibt bei Behandlung mit Salpetersäure neben einem gelben Oele nur Trichlorphtalsäure, Schmp. 157°. Ein ε-Tetrachlornaphtalin, Schmp. 180° wurde aus Dinitro-γ-dichlornaphtalin und PCl^5 erhalten. [A. Atterberg und O. Widmann[1]].

Dibromnaphtaline. α-Dibromnaphtalin, $C^{10}H^6Br^2$, Schmp. 60,5 bis 61° entsteht nach S. Jolin[2]) neben β-Dibromnaphtalin, Schmp. 81° beim Bromiren von Naphtalin oder von α-Brom naphtalin. β-Dibromnaphtalin bildet sich noch aus α-Nitrobromnaphtalin, Schmp. 85° und PBr^5, sowie aus Naphtionsäure durch Ersatz von NH^2 durch Br und nachheriges Erhitzen der so erhaltenen Bromnaphtalinsulfosäure mit PBr^5, (β-Dibromnaphtalin entspricht demnach dem β-Dichlornaphtalin), ferner aus dem Bromid der α-Bromnaphtalinsulfosäure $+PBr^5$. Ein γ-Dibromnaphtalin, Schmp. 129°, bildet sich aus α-Dinitronaphtalin (Schmp. 217°), und PBr^5; es entsteht ferner, wenn man α-Naphtalinsulfosäure mit Brom behandelt, wobei sich eine Monobromnaphtalinsulfosäure bildet, neben einem Oele und einem krystallinischen Dibromnaphtalin und wenn man das Chlorid der Bromnaphtalinsulfosäure mit PBr^5 destillirt. Als γ-Dibromnaphtalin wird auch das von Darmstädter und Wichelhaus[3]) beschriebene Präparat (Schmp. 126 bis 127°) bezeichnet. δ-Dibromnaphtalin, Schmp. 140,5°. dünne Tafeln, entsteht aus α-naphtalinsulfosaurem Kalium (von Ebert und Merz) und PBr^5. ε-Dibromnaphtalin, Schmp. 159,5° hat J. S. einmal entstehen sehen aus α-Monobromnaphtalinsulfosäure PBr^5. Als η-Dibromnaphtalin bezeichnet J. S. das Dibromnaphtalin (Schmp. 76 bis 77°) von Darmstädter und Wichelhaus.

Tribromnaphtaline. β-Tribromnaphtalin, $C^{10}H^5Br^3$, lange, biegsame Nadeln, Schmp. 85°, entsteht aus Nitro-β-dibromnaphtalin (Schmp. 116,5°). γ-Tribromnaphtalin, kurze, zerbrechliche Nadeln, Schmp. 86,5°, bildet sich bei Einwirkung von PBr^5 auf Dibrom-β-naphtalinsulfosäure (Severin Jolin).

Nitrobromnaphtalin. Nitro-α-bromnaphtalin, aus α-Bromnaphtalin beim Nitriren, gelbe Nadeln, Schmp. 85°, gibt mit PBr^5 β-Dibromnaphtalin. Nitro-β-dibromnaphtalin, gelbe

1) Berl. Ber. **10**, 1841; Bull. soc. chim. **28**, 513.

2) Severin Jolin, über einige Bromderivate des Naphtalins mitgetheilt der königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Upsala am 19. July 1877. Separatabdr. aus Nova acta soc. sci. Upsal. 1877; im Auszug Bull. soc. chim. **28**, 514.

3) Ann. Ch. Ph. **152**, 304.

Nadeln, Schmp. 116,5° entsteht beim Nitriren von β-Dibromnaphtalin (S. J.).

Bromnaphtalinsulfosäuren. α-Bromnaphtalinsulfosäure, aus α-Bromnaphtalin und rauchender Schwefelsäure gibt ein bei 86 bis 87° schmelzendes, aus Benzol in Prismen krystallisirendes Chlorid. Amid, $C^{10}H^6BrSO^2NH^2$, weisse Masse, Schmp. 190°. Bromid, $C^{10}H^6BrSO^2Br$. rhombische Tafeln, Schmp. 114,5°. Wird α-Naphtalinsulfosäure mit Brom behandelt, so entsteht eine Monobrom-α-naphtalinsulfosäure, deren Chlorid in farblosen Prismen krystallisirt und bei 90° schmilzt, und deren Amid bei ca. 205° schmelzende Nadeln bildet. Monobrom-β-naphtalinsäure, analog dargestellt, hat ein Chlorid, bei 108 bis 109° schmelzende Nadeln und ein Amid, krystallinische Krusten, Schmp. 237 bis 238°. (S. J.)

Zum Schluss gibt S. J. folgende Zusammenstellungen:

Verbindung.	Schmelzpunkt.	Darstellung.	Constitution.
α-Bromnaphtalin	flüssig (Sdp. 285°)	1) Aus Naphtalin und Brom (Laurent, Glaser, Wahlforrs) 2) Aus Quecksilberdinaphtyl u. Brom (Otto u. Möries). 3) Aus Naphtalin u. Bromcyan (Schelnberger).	α-Stellung
β-Bromnaphtalin	68°	Aus β-Naphtylamin (Palm).	β-Stellung
α-Dibromnaphtalin	60,5 bis 61° (Jolin) 71° (Guareschi) 76° (Glaser)	Aus Naphtalin und Brom.	α-β. oder β-β.
β-Dibromnaphtalin	80,5 bis 81°	1) Aus Naphtalin u. Brom (Glaser). 2) Aus Nitronaphtalin und Brom (Guareschi) 3) Aus bei 85° schmelzendem Nitrobromnaphtalin und PBr^5 (Jolin). 4) aus Naphtionsäure (Jolin). 5) α-Bromnaphtalinsulfosäure (Jolin).	α-α.
γ-Dibromnaphtalin	129° (Jolin) 126—127° (Darmstädter und Wichelhaus).	1) Aus α-Dinitronaphtalin (Jolin). 2) Brom-α-naphtalinsulfosäure (Jolin). 3) α-Naphtalinsulfos. und Brom (Darmstädter und Wichelhaus).	α-α (auf beide Kerne vertheilt)
δ-Dibromnaphtalin	140,5°	Aus α-Disulfosäure und PBr^5 (Jolin).	?

Verbindung.	Schmelzpunkt.	Darstellung.	Constitution.
ε-Dibromnaphtalin	159,5°	Aus α-Monobrom-β-sulfosäure u. PBr^5 (Jolin).	α—β (?)
η-Dibromnaphtalin	76—77°	Aus α-Sulfosäure u. Brom Darmstädter und Wichelhaus).	α—β (?)
α-Tribromnaphtalin	75° (Glaser) 60° (Laurent)	Aus Dibromnaphtalindibromid und alkohol. Kali (Laurent, Glaser).	?
β-Tribromnaphtalin	85°	Aus bei 116,5° schmelzendem Mononitrodibromnaphtalin u. PBr^5 (Jolin).	α-α (?)
γ-Tribromnaphtalin	86,5°	Aus Dibrom-β-sulfosäure und PBr^5 (Jolin).	?
Tetrabromnaphtalin	—	Aus Dibromnaphtalin und Brom (Laurent u. Glaser).	Gemenge?
Pentabromnaphtalin	—	Aus dem vorigen u. Brom (Glaser).	?

Verbindung.	Chlor.	Brom.	Differenz.
β-Mono-derivat	Schmp. 55,5 bis 56°	Schmp. 68°	12,5 bis 12°
α-Di- »	» 35 » 36°	» 60,5 bis 61°	25,5 » 25°
β- » »	» 65°	» 80,5 » 81°	12,5 » 30°
γ » »	» 107°	» 129°	22°
δ » »	» 114°	» 140,5°	26,5°
ε » »	» 135°	» 159,5°	24,5°
ζ » »	» 83°		
η » »	» 48°	» 76 » 77°	28 » 29°

Nitronaphtalin erhielt F. Guareschi [1]) nach den verschiedenen Methoden immer vom Schmp. 58—59°; es liefert bei Oxydation mit K^2MnO^4 Nitrophtalsäure vom Schmp. 208°—210° und eine krystallinische Substanz vom Schmp. 154°, wohl Lossen's Dinaphtyl $C^{20}H^{14}$.

Das α-Dibromnaphtalin (Schmp. 81°) bildet mit NO^3H das Bromdinitronaphtalin von Laurent und eine Bromphtalsäure vom Schmp. 135°, die bei höherer Temperatur CO^2 und ein sublimirendes, krystallinisches Anhydrid vom Schmp. 207°5 bis 208° liefert. Glasers β-Dibromnaphtalin schmilzt nach Guareschi bei 71°, ist also wohl mit der bei 71° schmelzenden Verbindung von Wichelhaus und Darmstädter identisch (siehe oben Jolin).

1) Gaz. ch. it. **7**, 24.

Aus Nitronaphtalin erhält man bei Einwirkung von Brom (schwierig) 2 Bromnitronaphtaline, Schmp. 100° und 122°. Nebenbei entsteht das bei 81° schmelzende Dibromnaphtalin.

W. Klobukowski[1]) beschreibt Darstellung und Eigenschaften des **Azonaphtalins** und zeigt, dass dasselbe identisch ist mit Laurent's Naphtase. Er schildert ferner die Einwirkung von Salpetersäure und von Brom auf Azonaphtalin. Zu dieser Mittheilung machen W. H. Doer[2]) und P. Alexejeff[3]) Bemerkungen.

Succinnaphtil, $C^{10}H^7N\langle{CO \atop CO}\rangle C^2H^4$, Schmp. 125°, gibt beim Nitriren Dinitrosuccinnaphtil, Schmp. 250°. Succinnaphtylamid gab Tetranitrosuccinnaphtylamid,

$${C^{10}H^5(NO^2)^2NH_CO \atop C^{10}H^5(NO^2)^2NH_CO}\rangle C^2H^4, \text{ Schmp. } 225^0 \text{ und } {C^{10}H^3(NO^2)^4NH_CO \atop C^{10}H^3(NO^2)^4NH_CO}\rangle C^2H^4$$

[Hanemann[4])].

β-Amidochlornaphtalin, Schmp. 85 bis 86°, hat A. Atterberg[5]) durch Reduction des β-Chlornitronaphtalins, Schmp. 85°, welches in β-Dichlornaphtalin übergeht, dargestellt. Das bei 91° schmelzende Amidochlornaphtalin[6]) bezeichnet A. A. jetzt als ζ-Amidochlornaphtalin. Das Chlorhydrat des β-Amidochlornaphtalins ist schwer löslich.

Phenyl-azo-amidonaphtyl, $C^6H^5N^2_C^{10}H^6NH^2$, entsteht schon in der Kälte unter prachtvoller Violettfärbung der Flüssigkeit, wenn man zu einer alkoholischen Acetylphenylnitrosaminlösung Naphtylaminchlorhydrat trägt [Armand Müller[7])]. Der so erhaltene Körper ist identisch mit dem Diazobenzolamidonaphtalin[8]) was also anders als man seither annahm constituirt su sein scheint.

Phenyl-azo-α-oxynaphtyl, $C^6H^5N^2C^{10}H^6(OH)$, entsteht wahrscheinlich neben einem Isomeren, wenn man eine wässerige Lösung von salpetersaurem Diazobenzol in eine ziemlich verdünnte alkoholische oder besser alkalische Lösung von α-Naphtol giesst.

Nach 10 Stunden ist ein braunrother Niederschlag gebildet, der durch Alkohol in zwei Theile getheilt wird. Der lösliche Theil bildet aus Aether kleine, braunrothe Nadeln mit metallisch grünem Reflex während die alkalischen Lösungen einen Stich ins Carminrothe zeigen. Farbstoff, Schmp. 166°. Die unlösliche Verbindung schmilzt bei 175°. Durch Brom konnte kein Derivat erhalten werden. Conc. SO^4H^2

1) Berl. Ber. **10,** 570.
2) Berl. Ber. **10,** 772.
3) Berl. Ber. **10,** 873.
4) Berl. Ber. **10,** 1713.
5) Berl. Ber. **10,** 548; Bull. soc. chim. **27,** 409.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 327.
7) C.Bl. 1877, 223.
8) Ann. Ch. Ph. **137,** 61.

löst den Körper zu einer prachtvoll violetten Flüssigkeit, aus der Wasser ein violettschwarzes Pulver fällt, das sich in Wasser mit tiefrother Farbe löst und Seide oder Wolle schön orangeroth färbt. P. G. W. Typke[1]).

Einige **Naphtalinderivate** stutirten J. Stenhouse und Ch. E. Groves[2]). Wird ein Theil reines β-Naphtol in 10 Theilen siedenden Wassers mit Hülfe von 1 Theil einer 30 procentigen Natronlauge gelöst, die erkaltete Flüssigkeit in 100 Theile Wasser gegossen und die so erhaltene Lösung mit Nitrosylsulfat versetzt, so scheidet sich nach kurzer Zeit Nitroso-β-naphtol, $C^{10}H^{6}(NO)OH$, ab. Dasselbe wiederholt in die Barytverbindung verwandelt, diese mit Salzsäure zersetzt, gab die Verbindung völlig rein als ein hellgelbes krystallinisches Pulver. Aus Wasser krystallisirt es in wasserhaltigen Nadeln, aus Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff oder Petroleum in wasserfreien dünnen Platten oder kurzen dicken Prismen, Schmp. 109,5°. Es löst sich leicht in kalter concentrirter Schwefelsäure zu einer hellrothen Flüssigkeit, aus welcher Wasser Nitrosonaphtol unzersetzt wieder abscheidet. Mit heisser Schwefelsäure bildet es eine Sulfosäure. Mit Ammoniak und den Alkalien geht Nitrosonaphtol krystallinische grüne Verbindungen ein. Mit kalter Salpetersäure gemischt geht die Nitrosoverbindung in Mononitro-β-naphtol über, eine gelbe, krystallinische, bei 96° schmelzende Verbindung. β-Naphtochinon resultirt bei Oxydation der aus der Ammoniak- oder Barytverbindung des Nitrosylderivates mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Amidoverbindung mit chromsaurem Kalium. Schmp. 96°. Mit Jodwasserstoffsäure behandelt geht das Chinon in ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Hydrochinon über. Beim Mischen alkoholischer Lösungen des Chinons und des Hydrochinons scheiden sich dunkle Krystalle ab. Mit Salpetersäure gekocht geht Naphtochinon in Phtalsäure über.

Trinitronaphtol, Naphtopikrinsäure, $C^{10}H^{4}(NO^{2})^{3}OH$, erhielt Ekstrand[3]) beim mehrstündigen Erwärmen von Dinitronaphtol mit überschüssiger Salpetersäure (gewöhnliche concentrirte und rauchende Salpetersäure zu gleichen Gewichtstheilen) auf 30 bis 40°. Sehr schwer löslich; Schmp. 176°. Ausbeute 20 bis 25% der theoretischen. Trinitronaphtol und seine Salze sind durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Sie tingiren ähnlich, doch brillanter als Martius'-Gelb.

Dioxynaphtalin[4]) wird reichlich in nahezu theoretischer Menge

---

1) Berl. Ber. **10**, 1581.
2) Ch. Soc. J. July 1877; Ann. Ch. **189**, 145.
3) Berl. Ber. **10**, 1232.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 332.

gewonnen beim Verschmelzen von α-naphtalindisulfos. Kalium mit KOH bei 280 bis 300° in Wasserstoffatmosphäre. Es gibt beim Nitriren und Halogeniren, wie es scheint stets isomere Verbindungen. Dibenzyl-, Dibenzoyl- und Dimethylverbindung sind krystallisirbar (Weber[1]).

Oxynaphtochinon oder Naphtalinsäure wird durch Brom in siedender Eisessiglösung in Monobromnaphtalinsäure, $C^{10}H^4Br(O^2)OH$ verwandelt. Bei Gegenwart von Jod entstehen höher gebromte Naphtalinsäuren. Schwierig nur lässt sich eine Nitronaphtalinsäure darstellen (Th. Diehl und V. Merz[2]).

α- und **β-Naphtylphenylsulfon**, $C^{10}H^7\text{-}SO^2\text{-}C^6H^5$, entstehen nach A. Michael und A. Adair[3]) nebeneinander bei der Einwirkung von überschüssigem Phosphorsäureanhydrid auf ein Gemisch von gleichen Gewichtstheilen Benzolsulfosäure und Naphtalin. Ein Naphtylphenylsulfon wurde früher bereits von Crustschoff[4]) durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid und Zink auf Naphtalin erhalten und scheint mit der β-Verbindung identisch gewesen zu sein. Bei einer Wiederholung des Versuches erhielten A. M. und A. A. fast nur α-Verbindung, während aus β-Naphtalinsulfosäure, Benzol und Phosphorsäure vorzugsweise β-Verbindung gewonnen wurde. α-Naphtylphenylsulfon stellt, aus Alkohol umkrystallisirt bei 90,°5—100,°5 schmelzende, rhomboëdrisch ausgebildete, glanzlose Krystalle dar, die radialcentrale Gruppen bilden. Es lässt sich durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol und Aether leicht trennen von der β-Verbindung, die bei 115—116° schmilzt, den Glanz des Naphtalins zeigt und voluminös wie sublimirtes Naphtalin ist.

Amide der Naphtalinsulfosäuren. J. A. Carleson[5]) hat durch Einwirkung von Aethylamin, Anilin und Naphtylamin auf die Chloride der α- und β-Naphtalinsulfosäure folgende Verbindungen dargestellt:

Aethylamid der α-Säure ist eine zähe, nicht krystallisirende Masse. Aethylamid der β-Säure, $C^{10}H^7\text{-}SO^2\text{-}NH\text{-}C^2H^5$, bildet farblose, tafelförmige Krystalle; Schmp. 82,5°. Anilid der α-Säure, $C^{10}H^7\text{-}SO^2\text{-}NH\text{-}C^6H^5$, Nadeln; Schmp. 112°. Anilid der β-Säure, $C^{10}H^7\text{-}SO^2\text{-}NH\text{-}C^6H^5$, lange, farblose Nadeln; Schmp. 132°. Naphtalid der α-Säure, $C^{10}H^7\text{-}SO^2\text{-}NH\text{-}C^{10}H^7$, Nadeln; Schmp. 82°. Naphtalid der β-Säure, $C^{10}H^7\text{-}SO^2\text{-}NH\text{-}C^{10}H^7$, lange Nadeln; Schmp. 177,5°.

---

1) Berl. Ber. **10**, 1233.
2) Berl. Ber. **10**, 2034.
3) Berl. Ber. **10**, 583.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 474.
5) Bull. soc. chim. **27**, 360.

α-Nitronaphtalinsulfosäure zerfällt bei Einwirkung von Natriumamalgam in Wasser in Naphtylamin und Schwefelsäure (Ad. Claus [1])), während Nitrobenzolsulfosäuren leicht und glatt Azoverbindungen geben.

Als **Diazobenzol-α-naphtolsulfosäure** (wahrscheinlich $C^6H^5\text{-}N{=}N\text{-}C^{10}H^5\left\langle{OH \atop SO^3H}\right.$) erkannte A. W. Hofmann [2]) einen neuen im Handel vorkommenden orangerothen Farbstoff. Dasselbe entsteht, wenn man die Lösung von Anilinnitrat, Kaliumnitrit und α-naphtolsulfosaurem Natrium (Schäffer [3])) mit einander vermischt, den fallenden tiefrothen Niederschlag in Ammoniak löst, und aus der ammoniakalischen Lösung durch Säuren wieder fällt. Der Handelsartikel ist das Natriumsalz der Säure und in heissem Wasser reichlich löslich, wenig leicht in heissem Alkohol, woraus er beim Erkalten krystallisirt. Die Säure selbst wird daraus durch Säuren gefällt, bildet braunrothe Nadeln, welche sich in Wasser ziemlich leicht, noch leichter in Alkohol lösen. Silbersalz, $C^{16}H^{11}N^2SO^4Ag$, schön ziegelrothe Nadeln. Auch Ba- und Ca- sind krystallinisch. Zu diesen Angaben macht O. N. Witt [4]) eine Mittheilung, der zu entnehmen, dass aus der Fabrik von William Thomas und Dower eine ganze Reihe neuer Orangefarbstoffe, Sulfosäuren hydroxylirter und amidirter Azokörper unter dem Namen Tropaeoline in den Handel kommen. Der von A. W. H. beschriebene Farbstoff scheint aus der Fabrik von Poirrier in Paris zu stammen.

Isodinaphthylsulfosäuren, deren Salze, und einige Derivate beschreibt Watson Smith [5]). Nach Merz und Ebert [6]) resultirt beim Erhitzen eines Gemisches von starker Schwefelsäure mit Naphtalin, im Verhältniss von 5:1, auf 100°, ein Gemenge isomerer Monosulfosäuren, und Disulfosäuren. Auf 140 bis 150° erhitzt gibt ein solches Gemische eine bedeutende Menge von β-Monosulfosäure, während bei 180° sich fast nur β-Disulfosäure bildet, mit sehr wenig α-Säure. Isodinaphtyl löst sich leicht in auf 140 bis 150° erhitzter concentrirter Schwefelsäure. Diese Lösung vier Stunden lang erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, theilweise mit Barytnitrat, theilweise mit Bleicarbonat neutralisirt und concentrirt, ergab zuerst schwerlösliche β-Salze, dann bei weiterer Concentration und Verdunstung über Schwefelsäure, glasartige Massen von α-Salzen. Die α-Sulfosäure, aus dem entsprechenden Barytsalz erhalten, krystallisirt in kleinen gelblichen Schuppen, deren Lösung

---

1) Berl. Ber. **10**, 1303.
2) Berl. Ber. **10**, 1378.
3) Berl. Ber. **2**, 93.
4) Berl. Ber. **10**, 1509.
5) Ch. Soc. J. 1877, **1**, 556.
6) Berl. Ber. **9**, 592.

schwach fluorescirt. Die Säure ist leicht in Wasser und Aether löslich, aber nur schwer in absolutem Alkohol und nicht in Benzol. Die β-Sulfosäure gleicht der α-Säure, ist aber weniger löslich. Oxydinaphtyl resultirte beim Erhitzen gleicher Quantitäten des Kaliumsalzes der Sulfosäure und Kalihydrat in einer Wasserstoffatmosphäre auf 250° in Gegenwart von wenig Wasser. Die zuerst hellgelbe, dann braungelbe Masse mit Salzsäure behandelt, ergab einen beim Trocknen zu einer harten braunen Masse erstarrenden, in Wasser leicht, in Aether und Benzol schwer löslichen Körper. Ein Nitroproduct bildet sich in der Form eines weissen Niederschlages beim Verdunsten einer Lösung von Isodinaphtyl in Salpetersäure. Dasselbe ist schwer löslich in Alkohol oder Aether, leicht löslich in Benzol. Durch Behandlung mit Zinn- und Salzsäure wird der Körper in die entsprechende Amidoverbindung übergeführt. Eine Cyanverbindung resultirt bei der Destillation äquivalenter Mengen Isodinaphtylsulfosauren Kaliums und Cyankaliums, in der Form schöner, langer Nadeln.

Martin Stumpf[1]), über isomere Sulfo- und Oxynaphtoësäuren.

Phenanthren.

Phenanthren gab Zetter[2]) bei erschöpfender Chlorirung in Eisessiglösungen, das in Nadeln krystallisirende $C^{14}H^{8}Cl^{2}Cl^{4}$. Ein chlorreicheres Phenanthren als die Octoverbindung war nicht darzustellen, da diese beim Erhitzen leicht zu Perchlorbenzol und CCl^{4} zersetzt werden. Bromirungsversuche liessen als Endprodukte Pentabromphenanthren erhalten. Diphensäure, Carbazol und Benzidin liefern bei erschöpfender Chlorirung nicht wie das Phenanthren Perchlorbenzol, sondern einzig und allein Perchlordiphenyl.

Phenanthrol nennt G. Rehs[3]) eine phenolartige Verbindung, die Er durch Schmelzen von phenanthrenmonosulfosaurem Kalium mit Kalihydrat erhielt. Es hat die Formel $C^{14}H^{10}O$ und bildet aus Benzol und Petroleum krystallisirt schöne, blau fluorescirende Blättchen, Schmp. 117 bis 118°. Methyl- und Aethyläther flüssig. Neben Phenanthrol scheint ein bei 123 bis 124° schmelzendes Dioxyphenanthren zu entstehen.

---

1) Ann. Ch. **188**, 1; Jahresber. f. r. Ch. 1876, 333; 334.

2) Berl. Ber. **10**, 89; 1233.

3) Berl. Ber. **10**, 1252.

R. Anschütz und G. Schultz[1]) beschreiben die Darstellung des **Phenanthrenchinons** und zeigen, dass bei Einwirkung von Ammoniak auf Phenanthrenchinon eine bei 167° schmelzende, lange, gelbe Nadeln bildende Verbindung $C^{14}H^{9}NO$, die Verff. Phenanthrenchinonimid nennen, und die beim Behandeln mit Salzsäure unter vorübergehender Rothfärbung wieder Phenanthrenchinon gibt, entsteht. Im Anschluss an diese Beobachtung machte G. Schultz[2]) einige Bemerkungen über Chinonamine und theilen G. Schultz und G. Neuhöffer[3]) Versuchsresultate über Einwirkung von Aminen auf Trichlorchinon mit. In einer zweiten Mittheilung geben R. Anschütz und G. Schultz[4]) an, dass Phenanthrenchinon bei Einwirkung von Natriumamalgam in Alkohol Diphensäure liefere, und dass diese Säure auch entstehe, wenn man Phenanthrenchinon mit alkoholischer Alkalilauge koche, dass ferner Diphensäure beim Erhitzen mit Natronkalk direct Diphenyl liefern könne.

Phenanthrencarbonsäure, $\begin{matrix} C^6H^4\text{–}CH \\ | \qquad \| \\ C^6H^3\langle^{CH}_{COOH} \end{matrix}$, haben F. R. Japp und G. Schultz[5]) aus Phenanthrensulfosäure nach bekannten Methoden dargestellt. Nadeln, Schmp. 260°. Unlöslich in H^2O, leicht löslich in Alkohol. Bariumsalz $+ H^2O$. Gibt bei Oxydation Phenanthrenchinoncarbonsäure; diese scheint über 315° zu schmelzen.

Anthracen.

Eine kleine Modification des bekannten Verfahrens zur Bestimmung des reinen **Anthracens** im Rohanthracen wird von Meister, Lucius und Brüning[6]) beschrieben.

Anthracen liefert nach A. Haller[7]) beim Behandeln mit Chromoxychlorid in Eisessig Anthrachinon.

F. R. Japp und G. Schultz[8]) haben **Methylanthracen** im Steinkohlentheer nachgewiesen. G. Schultz[9]) macht hiezu eine Bemerkung.

Ueber **Methylanthracene** berichten C. Wachendorff und Th. Zincke[10]). Das Material woraus Verff. eine ihrer Verbindungen

1) Berl. Ber. 10, 21.
2) Berl. Ber. 10, 1791.
3) Berl. Ber. 10, 1792.
4) Berl. Ber. 10, 323.
5) Berl. Ber. 10, 1661.
6) Z. anal. Ch. **16**, 61.
7) Compt. rend. **84**, 558; 703.
8) Berl. Ber. **10**, 1049.
9) Berl. Ber. **10**, 1051.
10) Berl. Ber. **10**, 1481.

darstellten, war bei der Verarbeitung hochsiedender Anilinöle auf Carbazol gewonnen worden, ein anderes haben sie erhalten bei der Destillation von Anilinrückständen; ein Drittes erhielten sie aus der Fabrik von Meister, Lucius und Brüning. Die erste Verbindung ist Dimethylanthracen, Schmp. 224 bis 225°. Gibt bei Oxydation ein Chinon $C^{14}H^6O^2(CH^3)^2$, Schmp. 155° und weiter eine Methylanthrachinoncarbonsäure $C^{14}H^6O^2\begin{matrix}/CH^3\\ \backslash COOH\end{matrix}$, Schmp. 224 bis 226° und eine Anthrachinondicarbonsäure, Schmp. über 300°. Die beiden Säuren sind vielleicht noch nicht ganz rein. Oxydirt man das Dimethylanthracen statt mit CrO^3 mit Chromsäuremischung so erhält man complicirte Resultate. Es scheint die Möglichkeit vorzuliegen, dass hiebei Anthrachinon entsteht. Die zweite Verbindung ist Methylanthracen, Schmp. 208 bis 210°, trotz des höheren Schmelzpunktes für identisch erklärt mit dem schon länger bekannten Methylanthracen, da es bei Oxydation ein bei 160 bis 162° schmelzendes Methylanthrachinon gibt. Neben diesem Methylanthracen wurde noch ein schön krystallisirender, stickstoffhaltiger Körper gewonnen, aber nicht untersucht, der bei ca. 187° schmolz. Das Methylanthracen von Meister, Lucius und Brüning schmilzt bei 177 bis 178°.

Ueber **Chlorbromderivate und Chlorderivate des Anthracens** machte F. Schwarzer[1]) folgende Mittheilungen: Dichloranthracentetrabromid, $C^{14}H^8Cl^2Br^4$, entsteht, wenn Dichloranthracen längere Zeit Bromdämpfen ausgesetzt wird. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Aether; aus Benzol in weissen, atlasglänzenden Nadeln krystallisirend; Schmp. 166°. Zersetzt sich beim längeren Erhitzen auf 180 bis 190° in Br^2, HBr und $C^{14}H^7Cl^2Br$, Dichlormonobromanthracen; kocht man es mit alkoholischem Kali, so entsteht Dichlorbromanthracen. Dichlormonobromanthracen, $C^{14}H^7Cl^2Br$, grünlich gelbe Blättchen, Schmp. 168°. Dichlordibromanthracen, $C^{14}H^6Cl^2Br^2$, aus Benzol kleine, gelbe Nädelchen, Schmp. 251—252°; sublimirbar. Diese beiden Verbindungen werden von Salpetersäure nur langsam oxydirt; erstere liefert Mono- letztere Dibromanthrachinon. Dichloranthracendichlorid, $C^{14}H^8Cl^2Cl^2$, entsteht beim längeren Einleiten von Chlor in eine chloroformische Lösung von Anthracen. Krystallisirt aus Chloroform in wasserklaren Prismen, Schmp. 149 bis 150°. Beim Erhitzen dieser Verbindung auf ca. 170° bilden sich HCl und Trichloranthracen; kocht man sie mit Wasser, so nimmt dasselbe saure Reaction an und bei höherer Temperatur bilden sich Antrachinon und HCl. Alkoholisches Kali

1) Berl. Ber. **10**, 376.

erzeugt gleichfalls nur Anthrachinon. F. Sch. betrachtet daher das Dichloranthracendichlorid als das wahre Chlorid des Anthrachinons und gibt ihm die Formel $C^6H^4\langle{}^{CCl^2}_{CCl^2}\rangle C^6H^4$. Trichloranthracen, $C^{14}H^7Cl^3$, bildet lange, gelbe Nadeln, mit prachtvoll blauer Fluorescenz; Schmp. 162—163°. Salpetersäure oxydirt langsam.

Bromderivate des Anthracens. Setzt man Tetrabromanthracen Bromdämpfen aus so bildet sich Tetrabromanthracentetrabromid, $C^{14}H^6Br^4Br^4$, in allen Lösungsmitteln schwer löslich; CS^2 nimmt ca. 1% seines Gewichtes auf; farblose Prismen; Schmp. 212°. Gibt beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt Pentabromanthracen, $C^{14}H^5Br^5$, $Br^2 + HBr$. Letzteres ist leicht löslich nur in Benzol, Toluol und CS^2; sublimirt zwischen Uhrgläsern in moosartigen Formen; Schmp. ca. 212°; gibt bei Oxydation mit CrO^3 in Eisessig Tribromanthrachinon, $C^{14}H^5Br^3O^2$, ziemlich leicht löslich in dem höheren Homologen des Benzols und in Eisessig, schwer in CS^2, $CHCl^3$ und Benzol; sublimirt in breiten, platten Nadeln; Schmp. 365°. Behandelt man Tetrabromanthracentetrabromid mit alkoholischem Natron so erhält man Hexabromanthracen, $C^{14}H^4Br^6$; dasselbe ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich; krystallisirt am besten aus Naphta (Sdp. 130—160°); seideglänzende, goldgelbe Nadeln; sublimirt in federfahnähnlichen Nadeln; schmilzt noch nicht bei 370°; nimmt kein Brom mehr auf und gibt bei Oxydation mit CrO^3 in Eisessig Tetrabromanthrachinon, $C^{14}H^4Br^4O^2$, welches nur aus CS^2 in Nadeln erhalten werden konnte, bei der Sublimation breite, dünne Nadeln liefert, die bei 370° noch nicht schmelzen. Schmelzendes Kali erzeugt kein Tetraoxyanthrachinon sondern Alizarin. [W. Hammerschlag. [1])]

Anthrachinondichlorid, $C^{14}H^8Cl^2O$, und andere gechlorte Anthrachinone siehe pag. 413 — bei Tolylphenylketon; ebenso Versuche zur Darstellung der Verbindung $C^6H^4\langle{}^{CH^2}_{CO}\rangle C^6H^4$.

Dass Anthrachinon beim Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Anthracen entsteht hat A. Claus schon früher angegeben. Jetzt [2]) zeigt Er, dass sich auf dieses Verhalten keine quantitative Bestimmung des Anthracens in Rohanthracen gründen lässt, weil gleichzeitig stets gechlorte Anthrachinone entstehen. — Das Verhalten des Anthrachinons gegen Natriumamalgam benutzt A. Cl. zu einer sehr schönen Reaction auf Anthrachinon. Uebergiesst man Anthrachinon und Natriumamalgam mit absolutem, alkoholfreiem Aether, so verwandeln sich die Chinonkryställchen in eine braunschwarze, im Sonnenlicht glän-

1) Berl. Ber. 10, 1212. 2) Berl. Ber. 10, 925.

zende Suspension von Krystallflitterchen (vielleicht eine Natriumverbindung des Chinons?) Lässt man nun einen Tropfen Wasser in den Aether fallen, so entsteht beim leichten Bewegen des Cylinders, namentlich um das Amalgam herum, eine prachtvoll rothe Färbung, die sobald man mit Luft schüttelt, sofort verschwindet. Uebergiesst man ferner Spuren von Anthrachinon und Natriumamalgam mit absolutem Alkohol, so tritt nach einiger Zeit an der Berührungsstelle von Amalgam und Alkohol eine prachtvoll grüne Färbung auf, die beim Schütteln mit Luft sofort verschwindet.

Versuche der Einwirkung von Zinkäthyl oder von Zinkäthyljodid auf Anthrachinon haben A. Claus noch kein definitives Resultat gegeben.

W. H. Perkin[1]) behauptet, dass der Färbewerth vieler **künstlichen Alizarinsorten** auf deren Gehalt an Anthrapurpurin zurückzuführen sei.

Erhitzt man Alizarin mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak auf 180 bis 200° so entsteht neben dem von Liebermann und Troschke[2]) beschriebenen Alizarinimid ein in Ammoniak unlöslicher, schwarzer, krystallinischer Körper, der mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung Erythrooxyanthrachinon liefert. Wird der schwarze Körper mit Natronlauge behandelt, so entsteht nach Liebermann und Troschke Alizarinimid; L. und T. waren daher geneigt diesen schwarzen Körper für die Ammoniumverbindung des Alizarinimids anzusehen. H. R. v. Perger[3]) ist der Ansicht, dass dieser schwarze Körper Alizarindiamid sein dürfte, während die durch Erhitzen mit Natronlauge daraus entstehende, in kaltem Barytwasser unlösliche Verbindung, da sie gleichfalls mit salpetriger Säure in Alkohol Erythrooxyanthrachinon liefert, als dessen Amid betrachtet werden dürfte. H. R. v. P. nennt sie β-Alizarinamid.

Nitroalizarin [(A. Rosenstiehl[4])].

M. Prud'homme[5]) beschreibt einige violette, durch Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Alizarin und Nitroalizarin entstehende Farbstoffe, ohne indessen Näheres über Darstellung und Zusammensetzung anzugeben.

Um kleine Mengen von Alizarin (1 Thl.) neben viel Purpurin (99 Thle.) nachzuweisen soll man nach E. Schunck und H. Römer[6]) das Gemenge in Natronlauge lösen und diese Lösung so lange der Luft (oder dem Licht?) exponiren bis sie fast farb-

1) Dingl. pol. J. **223**, 321.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 355.
3) J. pr. Ch. [2] **15**, 224.
4) Ann. chim. phys. [5] **12**, 519; vergl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 340.
5) Bull. soc. chim. **28**, 62.
6) Berl. Ber. **10**, 175. Ch. Soc. J. Juni 1877.

los geworden ist und auch auf erneuten Zusatz von Alkali, die charackteristischen Absorptionsbänder der alkalischen Purpurinlösung nicht mehr sehen lässt. Das Alizarin lässt sich dann durch Salzsäure in Freiheit setzen und kann, durch Aether aufgenommen, durch sein Spectrum leicht identificirt werden. Mit 5 Mllgr. des obigen Gemenges gelingt der Nachweis von Alizarin. Bei Gelegenheit dieser Mittheilung machte E. Sch. und H. R. darauf aufmerksam, dass die Angabe Schützenbergers nach welchem eine kochende, gesättigte Lösung von Purpurin in Alaun beim Erkalten nichts abscheidet, irrthümlich sei. Die Thonerdeverbindung des Purpurins scheidet sich fast vollständig aus und zeigt nur eben noch die charsckteristischen Absorptionsbänder des Purpurins. Alizarin hat dieselbe Eigenschaft, doch ist es in Alaun bei Weitem nicht so löslich als das Purpurin. Aehnlich wie Alizarin kann auch Chinizarin neben Purpurin nachgewiesen werden [1]).

Ueber die **Reduction des Chinizarins** berichten C. Liebermann und F. Giesel [2]). Zunächst beschreiben Vrff. die Darstellung des Chinizarins. Verdünnte HJ und P verwandeln Chinizarin in Chinizarinhydrür, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C(OH) \\ | \\ C(OH) \end{matrix}\right\rangle C^6H^2(OH)^2$, gelbe Nadeln; gibt unlösliches, gelbes Bariumsalz, oder in Chinizarol, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH(OH) \\ CH^2 \end{matrix}\right\rangle C^6H^2(OH)^2$, (nicht genau untersucht). HJ, spec. Gew. 1,8, und P reduciren Chinizarin beim Kochen zu Anthracenhydrürhydrochinon, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH^2 \\ CH^2 \end{matrix}\right\rangle C^6H^2(OH)^2$, rhombische Blättchen, Schmp. 99°, mit Wasserdämpfen flüchtig; gibt mit Acetanhydrid und Acetylchlorid ein Monacetylderivat, mikroskopische Krystallwärzchen, Schmp. 136 bis 138°. Ammoniak liefert kein Salz mit Anthracenhydrürhydrochinon, dagegen Aethylamin mit Leichtigkeit die in schönen, seideglänzenden, citronengelben Nadeln krystallisirende Verbindung $C^{14}H^{10}\left\langle\begin{matrix} OH \\ NHC^2H^5 \end{matrix}\right.$, Schmp. 162°, unter theilweiser Zersetzung sublimirbar. Durch Oxydation wird Anthracenhydrürhydrochinon in eine bei 191° schmelzende, in orangegelben Nädelchen krystallisirende Verbindung $C^{14}H^8O^3$ verwandelt. Die Ueberführung in Chinizarin ist bis jetzt noch nicht gelungen.

Methylchinizarin hat R. Nietzki [3]) durch Erhitzen von Hydrotoluchinon mit Phtalsäure-Anhydrid dargestellt. Die Reingewinnung ist schwierig. Krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in

1) Berl. Ber. **10**, 555.
2) Berl. Ber. **10**, 606.
3) Berl. Ber. **10**, 2011.

langen, rothen Nadeln; Schmp. 160° (uncorr.), sublimirt in zinnoberrothen, wolligen Nadeln. Gibt mit Acetanhydrid ein in hellgelben Nadeln, Schmp. 185°, krystallisirendes Diacetylderivat. Zinkstaub reducirt das Methylchinizarin zu Methylanthracen, welches durch sein Oxydationsprodukt, die Anthrachinoncarbonsäure nachgewiesen wurde. Hieraus leitet dann R. N. folgende Formeln ab:

OH
C_6H_4 -CO- -CO- $C_6H(CH^3)$
OH

Methylchinizarin.

C_6H_4 -CO- -CO- $C_6H_3(CH^3)$

Methylanthracen.

Methylchinizarin ist im Uebrigen dem Chinizarin ziemlich ähnlich. In allen Lösungsmitteln leichter löslich als Chinizarin.

Wird **Xanthopurpurin** oder **Purpuroxanthin** aus Eisessig krystallisirt so erhält man nach H. Plath [1]) schöne Prismen der Verbindung $3C^{14}H^8O^4 + 2C^2H^4O^2$. Beim Erhitzen von Dibromxanthopurpurin mit conc. Schwefelsäure erhielt H. P. Monobrompurpurin, aus Eisessig in hellrothen Nädelchen krystallisirend. E. Schunck und H. Römer [2]) machen eine ausführliche Mittheilung über reines Purpurin, dessen Eigenschaften Sie beschreiben. Wir heben daraus hervor, den Schmp. 253° und die Angabe, dass das Purpurin schon bei 150° zu sublimiren beginne, sodann die mit den Angaben Vogel's (siehe unten), collidirende Behauptung, dass die Entfärbung einer alkoholischen Purpurinlösung nur bei Berührung mit Luft stattfinde und dass man eine solche Lösung bei Ausschluss von Luft den directen Sonnenstrahlen aussetzen könne, ohne dass es sich entfärbt. Es wird ferner das Triacetylpurpurin von Liebermann und Giessel und ein bei Behandlung von Purpurin mit schwefelkohlenstoffhaltigem Brom entstehendes Monobrompurpurin, tief rothe Nadeln, Schmp. 276°, beschrieben. Schliesslich wird gezeigt, dass Purpurin beim Erhitzen in einer geschlossenen Röhre auf 300° z. Thl. in Chinizarin verwandelt wird.

Purpuroxanthincarbonsäure nennen E. Schunck und H. Römer [3]) eine im natürlichen Purpurin des Handels vorkommende Verbindung, welche Sie nach genauer Untersuchung als identisch mit Stenhouse' Munjistin erkannten [4]). Nachdem dann auch Rosenstiehl [5]) sein Purpurin-ε als identisch mit Purpuroxanthincarbonsäure

1) Berl. Ber. **10**, 615.
2) Berl. Ber. **10**, 550.
3) Berl. Ber. **10**, 172; Ch. Soc. J. Juni 1877.
4) Berl. Ber. **10**, 790.
5) Compt. rend. **84**, 559.

bezeichnete, erklären E. Schunck und H. Römer[1]) dieses für eine durchaus unreine Substanz und weisen in einer sehr heftig polemischen Abhandlung die Identität des Purpurin-ε mit Purpuroxanthincarbonsäure zurück. Darauf antwortet Rosenstiehl[2]) und sucht seine früheren Angaben über das Purpurin-ε mit seiner neuerlichen Behauptung der Identität desselben mit Purpuroxanthincarbonsäure in Einklang zu bringen. Hervorgehoben zu werden verdient, dass Rosenstiehl in seiner ersten Mittheilung auch noch das Krapporange von Runge für identisch mit Purpurin-ε erklärte, was E. Sch. und H. R. ebenfalls nicht anerkennen.

Während Schunck und Römer angeben aus dem natürlichen Purpurin des Handels immer nur wenig Purpuroxanthincarbonsäure erhalten zu haben, beschreibt H. Plath[3]) eine Methode um diesen Körper in etwas reichlicher Menge zu erhalten. H. P. suspendirt Rohpurpurin in Eisessig, setzt einige Tropfen rauchende Salpetersäure zu und erhitzt zum Kochen. Es tritt, während sich Alles zu einer dunkelrothen Flüssigkeit löst, schwache Gasentwicklung ein. Die langsam erkaltete Flüssigkeit lässt auf Zusatz von Wasser die Purpuroxanthincarbonsäure fallen, die man durch wiederholtes Krystallisiren aus Chloroform reinigt. Man erhält so 10—20 % des angewandten Rohpurpurins an neuer Säure. E. Schunck und H. Römer schlagen ein umständlicheres Verfahren ein und trennen Purpurin von der neuen Carbonsäure durch Behandlung ihrer Thonerdelacke mit Salzsäure, welche den des Purpurin leichter zersetzt, als den der neuen Säure. Die Eigenschaften der Purpuroxanthincarbonsäure sind folgende: Schmp. 231°; bei 232 bis 233° zerfällt sie gerade auf in CO^2 und Purpuroxanthin. Kochender, wasserhaltiger Alkohohl löst sie leicht mit gelber Farbe. Beim Erkalten krystallisiren gewöhnlich gelbe, goldglänzende Nadeln, die beim Liegen an der Luft allmählig, bei 50° schnell Wasser und ihren Glanz verlieren. Zuweilen, besonders aus conc. Lösungen krystallisiren lebhaft goldglänzende Blättchen, die wasserfrei sind und auch beim Erhitzen ihren Glanz behalten. Im kochenden Eisessig leicht löslich, in kaltem schwer; Lösung liefert Blättchen, beim sehr langsamen Krystallisiren gelbe, durchsichtige Tetraëder, die beim Trocknen opac werden. Eisessiglösung fluorescirt grün. In kochendem Wasser etwas löslicher als Purpurin, beim Erkalten krystallinisch ausfallend. Löslich in Benzol, Chloroform und Aether, aus Letzterem in gelben Nadeln krystallisirend. Löslich in conc. Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe; Lösung zeigt keine Absorptionsbänder, nur eine Ver-

1) Berl. Ber. **10**, 791.
2) Berl. Ber. **10**, 2166.
3) Berl. Ber. **10**, 616.

dunklung im Blau. In Kalilauge löslich mit einer Farbe, die zwischen der des Purpurins und Purpuroxanthins liegt. Kochende starke Kalilauge erzeugt Purpurin. In Ammoniak und in Na^2CO^3 mit gelber Farbe löslich, in kochender Alaunlösung mit intensiv orangegelber Farbe löslich; beim Erkalten zum grossen Theil ausfallend. Baryt- und Kalk-salze sind carmoisinroth und unlöslich in Wasser. Alkoholische Lösung gibt mit Bleiacetat orangegelben, in Alkohol und in überschüssigem Bleiacetat unlöslichen Niederschlag. Conc. kochende Eisenchloridlösung löst mit rothbrauner auf.

H. W. Vogel[1]) beschreibt das spectoscopische Verhalten des **Purpurins** und die Purpurin-Thonerde-Magnesiareaction. Er erwähnt bei dieser Gelegenheit die ausserordentliche Lichtempfindlichkeit einer schwach alkalischen Purpurinlösung, welche sich am Lichte sehr rasch entfärbt. Dagegen wenden Schunck und Römer[2]) ein, dass sich eine solche Lösung auch im Dunkeln entfärbe. H. W. Vogel[3]) entgegnet hierauf, dass die Entfärbung am Lichte viel rascher erfolge. In gleicher Weise soll eine alkalische Karminlösung lichtempfindlich sein.

Flavopurpurin haben E. Schunck und H. Römer[4]) näher untersucht. Sie stellten dar: Diacetylflavopurpurin, $C^{14}H^6O^5(C^2H^3O)^2$, aus Flavopurpurin und Acetanhydrid, goldgelbe Blättchen, Schmp. 238°. Triacetylflavopurpurin, beim Kochen von Flavopurpurin mit Acetanhydrid entstehend, schwefelgelbe Nadeln, Schmp. 195 bis 196°; sublimiren bei ca. 150°. Dibenzoylflavopurpurin, aus Flavopurpurin und Benzoylchlorid, Nadeln, Schmp. 208 bis 210°. Tribromflavopurpurin, $C^{14}H^5Br^3O^5$, aus Flavopurpurin und Brom in kochendem Eisessig; orangegelbe Nadeln, Schmp. 284°. Versuche zur Darstellung von Methyl- und Aethylderivaten sind noch nicht abgeschlossen.

Pseudopurpurin ist Purpurincarbonsäure, wie Rosenstiehl[5]), sowie C. Liebermann und H. Plath[6]) nachgewiesen haben. Erhitzt man Pseudopurpurin auf 180°, so zerfällt es in Purpurin und Kohlensäure.. Es hat daher die Formel $C^{15}H^8O^7$. Die gleiche Zersetzung wie beim Erhitzen erleidet es beim Kochen mit Kalilauge. Den Schmelzpunkt des aus Chloroform in kleinen Blättchen krystallisirenden Pseudopurpurins finden C. L. und H. P. bei 218 bis 220°. Auf eine Mittheilung von H. Plath[7]), soweit sie sich auf diesen Gegenstand bezieht, sei verwiesen.

Durch freiwillige Reduction des Pseudopurpurins in

1) Berl. Ber. **10**, 157; 373.
2) Berl. Ber. **10**, 553.
3) Berl. Ber. **10**, 692.
4) Berl. Ber. **10**, 1821.
5) Compt. rend. **84**, 559, 1092.
6) Berl. Ber. **10**, 1618.
7) Berl. Ber. **10**, 614.

kochendem Wasser hat Rosenstiehl[1]) ein neues Isomeres des Purpurins erhalten, neben gewöhnlichem Purpurin. Diese beiden isomeren Trioxyanthrachinone entstehen auch bei der Reduction einer kalten schwefelsauren Pseudopurpurinlösung mittels Zink; auch durch Behandeln des gewöhnlichen Purpurins mit übermangansaurem Kali erhält man das neue Purpurin. Dasselbe ist ein Farbstoff, und stellt orangefarbige Nadeln dar; löslich in Alkohol, Chloroform, Benzin, Essigsäure und in Aether; von allen Krappfarbstoffen ist er am löslichsten in Wasser. Seine alkalische Lösung ist weniger roth gefärbt als die des Purpuroxanthins und weniger violett, als die des Purpurins. Löst sich in kochender Alaunlösung, jedoch ohne Fluorescenzerscheinung; beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet es sich wieder aus. Kalk- und Barytlack sind in kochendem Wasser unlöslich; färbt Thonerdemordant organge. Eisenmordant gar nicht. Bei der Reduction liefert das neue Purpurin Purpuroxanthin. Diese Angaben sind durch die neueren Arbeiten Rosenstiehl's, sowie Schunck und Römer's berichtigt (siehe bei Purpuroxanthincarbonsäure).

Anthragallol, $C^{14}H^{8}O^{5}$, nennt C. Seuberlich[2]) eine bei Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Benzoësäure und Gallussäure, oder von Pyrogallussäure und Phtalsäure-Anhydrid entstehende Substanz. Zu ihrer Darstellung werden 1 Thl. Gallussäure und 2 Thle. Benzoësäure in einem Kolben mit 20 Thln. conc. Schwefelsäure sehr allmählig bis auf 125° erhitzt. Eine Reaction beginnt schon unter 70° und nach 8stündigem Erhitzen ist sie vollendet. Nach dem Erkalten giesst man die Reactionsmasse in viel kaltes Wasser, wobei sich braune Flocken ausscheiden, welche wiederholt mit Wasser ausgekocht werden. Durch Kochen mit schwach angesäuertem Alkohol bringt man das Anthragallol nun in Lösung, woraus es in Nadeln krystallisirt. Es löst sich in Alkohol, Aether und Eisessig mit braungelber Farbe, in Wasser, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nur äusserst wenig. Concent. Schwefelsäure löst es mit caramelartiger Farbe und Wasser fällt es aus dieser Lösung wieder unverändert aus. Kalt gesättigte Alaunlösung löst das Anthragallol in der Siedhitze mit dunkelbrauner Farbe und beim Erkalten scheidet sich ein Theil in Verbindung mit Thonerde als dunkelbrauner Niederschlag ab. Kali und Natronlauge, welche frei von Thonerde und Kalk sind, lösen es mit schön grüner Farbe, die bei Luftzutritt bald in eine gelbbraune übergeht, bei Luftabschluss aber keine Veränderung erleidet. Aus solcher Lösung fällen Säuren unverändertes An-

---

1) Dingl. pol. J. **223**, 539; s. auch Jahresber. f. r. Ch. 1876, 341.
2) Berl. Ber. **10**, 38.

thragallol aus. Conc. wässeriges Ammoniak löst es in der Kälte anfänglich mit schmutzig grünlich brauner Farbe, die aber bald namentlich beim Erhitzen in Blau übergeht. Säuren fällen aus dieser Lösung dunkelbraune Flocken, welche aus Alkohol in kleinen, schwach metallisch glänzenden Nadeln von fast schwarzer Farbe krystallisiren. Im Reagensrohr bis gegen 200° erhitzt sublimirt das Anthragallol in schön orangerothen Nadeln, ohne zu schmelzen. Höher erhitzt schmilzt es unter Zersetzung, während viel sublimirt. Eine alkoholische Lösung des Anthragallols mit Bleiacetat versetzt gibt einen dunkelviolettblauen Niederschlag, der nach dem Trocknen wahrscheinlich die der Formel $C^{14}H^5O^5Pb^2(C^2H^3O^2)$ entsprechende Zusammensetzung hat. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid gibt das Anthragallol eine Triacetylverbindung, $C^{14}H^5O^5(C^2H^3O)^3$, das in hellgelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 171 bis 175° krystallisirt. Kalte sehr verdünnte Kalilauge löst das Triacetylanthragallol nicht; beim Kochen mit nur wenig Wasser geht es aber in minder acetylirte Produkte über, welche dunkler gefärbt sind, als das Triacetylderivat und sich in verdünnter, kalter Kalilauge mit rother Farbe lösen. Beim Erwärmen mit ziemlich verdünnter Salpetersäure (5 Gr. Anthragallol, zuerst in conc. H^2SO^4 gelöst, daraus mit H^2O gefällt, noch feucht in 400 CC. Wasser vertheilt und mit 50 CC. Salpetersäure und 200 CC. H^2O versetzt) im Wasserbad liefert das Anthragallol Phtalsäure. Ein mit dem hier beschriebenen Anthragallol vollkommen identisches Product erhält man beim Uebergiessen von 1 Thl. Pyrogallol und 2 Thl. Phtalsäure-Anhydrid mit 50 Thln. Schwefelsäure und allmähliges Erwärmen, wo bei ca. 160° dunkle, körnige Massen sich ausscheiden; wonach die Masse in viel kaltes Wasser gegossen wurde, um dann ähnlich behandelt zu werden, wie oben beschrieben. Wird Anthragallol in Wasser vertheilt mit Natriumamalgam behandelt, so scheint es in eine sauerstoffärmere Verbindung, vielleicht in Alizarin überzugehen. C. S. ist geneigt, dem Anthragallol eine der beiden folgenden Formeln zu geben:

$$C^6H^4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle C^6H(OH)(OH)(OH) \quad \text{oder} \quad C^6H^4\left\langle{-CO- \atop -CO-}\right\rangle C^6H(OH)(OH)(OH).$$

Rufigallussäure. Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen ist es W. Klobukowsky [1]) endlich gelungen, die Anzahl der in der Acetylrufigallussäure enthaltenen Acetylgruppen zu be-

1) Berl. Ber. **10**, 880.

stimmen. Zunächst wurde, ohne Erfolg, die Verseifung der Acetylrufigallussäure mit Normalsalzsäure versucht; die Umwandlung war nie vollständig; sodann versuchte W. K. die Einwirkung von Monochloracetylchlorid [1]) auf Rufigallussäure, erhielt jedoch nur eine Monochloracetylrufigallussäure, mikroskopische Nadeln. Schliesslich stellte sich heraus, dass Acetylrufigallussäure beim Kochen mit Kalilauge in Wasserstoffatmosphäre glatt unter Bildung von Rufigallussäure zersetzt wird. Aus der Menge der gebildeten Rufigallussäure ergab sich, dass die Acetylrufigallussäure ein Hexacetylderivat ist, das Gleiche zeigte sich, als das von H. Schiff [2]) beschriebene Acetylderivat untersucht wurde. Auch dieses ist eine Hexacetylrufigallussäure. Methyljodid oder Aethyljodid und Kali erzeugen aus der Rufigallussäure Tetramethylrufigallussäure, Schmp. ca. 220° und Teträthylrufigallussäure, Schmp. über 180°. Jodäthyl wirkte auf letztere Verbindung bei 120 bis 130° noch weiter ein und lieferte Hexäthylrufigallussäure, Schmp. über 140°; im Gegensatz zu den beiden Tetraderivaten in Alkalien nicht mehr löslich. Aehnlich verhielt sich die Tetramethylverb. gegen CH^3J. W. K. betrachtet nunmehr als entschieden, dass die Rufigallussäure Hexaoxyanthrachinon sei [3]). Schliesslich erwähnt W. K. noch, dass Er durch Erhitzen von Gallussäure (1 Th.) mit Salicylsäure (2 Th.) und conc. H^2SO^4 auf 115° eine Substanz erhalten habe, die in Zusammensetzung und Eigenschaften mit Rufigallussäure übereinstimmt. Protocatechusäure gab nach der Behandlung mit Schwefelsäure nur kleine Mengen eines in Wasser unlöslichen, schwarzen Niederschlags.

Anhang.

Othmar Zeidler [4]) untersuchte Rohanthracen auf seine Beimengungen. Es wurden aus zwei Sorten Rohanthracen wesentlich durch fractionirte Krystallisation aus indifferenten Lösungsmitteln die in ihnen enthaltenen Substanzen isolirt, und zwar zunächst nur die in Essigäther löslichen Theile des Rohanthracens. In diesem Theile sind, ausser Anthracen in geringer Menge, noch Carbazol, Phenanthren, Fluoren und zwei neue Kohlenwasserstoffe:

1) Beim Versuch Monochloressigsäure-Anhydrid darzustellen stiess W. K. auf Schwierigkeiten, als Er $C^2H^2OCl^2$ auf $C^2H^2ClKO^2$ einwirken liess. Er erhielt stets nur Monochloressigsäure.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 340.
3) S. a. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 316.
4) Wien. Ber. **76**, II. July 1877.

Pseudophenanthren $C^{16}H^{12}$ und **Synanthren** $C^{14}H^{10}$, nebst einigen, nicht näher untersuchten Substanzen enthalten.

Pseudophenanthren $C^{16}H^{12}$, wurde hauptsächlich in einem aus Trommsdorff's Fabrik stammenden Rohanthracen gewonnen. Weisse, glänzende, grosse, nicht fluorescirende Blättchen; Schmp. 115°. Pikrat, Schmp. 147°; hellrothe Nadeln, in alkoholischer Lösung entstehend. Chinon, Schmp. 170°.

In der bei circa 360° destillirenden Parthie eines englischen Rohanthracens findet sich ebenfalls ein Kohlenwasserstoff, der in kleinen farblosen Nädelchen krystallisirt, welche bei 165° schmelzen und, etwas über den Schmelzpunkt erhitzt, sublimiren; derselbe wird von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte nur sehr wenig angegriffen, wobei er sich lichtgrün färbt, beim Erwärmen löst er sich mit dunkelgrüner Farbe, welche bei weiterem Erhitzen fast schwarz wird und Wasser scheidet nun nichts mehr ab. Mit Pikrinsäure geht er eine bei 147° schmelzende, in feinen roth-gelben Nadeln krystallisirende Verbindung ein. Auch mit concentrirter Salpetersäure färbt sich die Substanz grün und geht beim Erwärmen unter theilweiser Verharzung in Lösung; Wasser fällt daraus ein hellgelbes Nitroproduct. Geringe Menge beider Substanzen verbot eine nähere Untersuchung. Aus dem gleichen Anthracen wurde aus einem in Alkohol schwer löslichen Theile, indem derselbe aus Ligroin fractionirt krystallisirt wurde, eine Reihe von Fractionen erhalten, deren Schmelzpunkt von 189° bis 195° stieg. Dieselben stellen gelblich-weisse Blätter dar, die keine Fluorescenz zeigen. Die gelbliche Färbung rührt von einer pulverigen, eigelben Substanz (Chrysogen?) her, deren letzte Reste wegzubringen nicht gelang. Diesen Kohlenwasserstoff nennt O. Z. Synanthren. Seinerzeit hat Fritsche[1]) einen Kohlenwasserstoff im Anthracentheer beobachtet, den er als Anthracen bezeichnete und welcher bei 193° schmolz; denselben bezeichnete er später als Phosen, während er einen bei 210—212° schmelzenden Photen nannte und annahm, aus diesen beiden bestehe das Anthracen von Anderson, der diesen Namen wieder von einem bei 180° schmelzenden Körper, den Dumas und Laurent isolirten, entlehnte. Gräbe und Liebermann stellten Anthracen durch Reduction des Alizarins dar und Limpricht aus Chlorbenzyl. In beiden Fällen nun, so behauptet Fritsche, seien geringe Mengen von Phosen beigemengt. Es scheint nun wahrscheinlich, dass der Kohlenwasserstoff, der das Anthracen von Dumas und Laurent verunreinigte und den Fritsche als Phosen bezeichnet, mit dem

1) C.Bl. 1867, 449; 1868, 953; 1869, 408.

Synanthren identisch ist. Fritsche's Beschreibung der Löslichkeit, des Schmelzpunktes, der äusseren Form, sowie die Schwierigkeit der Reindarstellung (auch Fritsche konnte ihn nicht rein bekommen) stimmen damit. Da wenig Material zur Verfügung stand und eine vollständige Reinigung durch Krystallisation und Sublimation nicht erreicht werden konnte, wurde die Substanz in Schwefelkohlenstoff gelöst und die auf ein Disubstitutionsproduct berechnete Menge Brom zugefügt. Bei Anthracen tritt in diesem Falle eine stürmische Bromwasserstoffentwicklung ein und es bildet sich glatt Dibromanthracen; hier trat zuerst nur wenig Bromwasserstoffentwicklung ein und erst allmälig wird sie stärker, es scheint also zuerst eine Addition vor sich zu gehen, die dann einer Substitution Platz macht; auch bleibt das Product grösstentheils in Schwefelkohlenstoff gelöst, während das Dibromanthracen fast momentan einen Krystallbrei bildet. Das Bromproduct enthielt nebst Synanthrenbromür noch Anthracenbromür und wurde von diesem durch Auskochen mit Alkohol, in welchem letzteres fast unlöslich ist, getrennt, die in Lösung gegangenen Fractionen zeigten Schmelzpunkte von 175° bis 214° steigend, was auf eine geringe Beimengung von Dibromanthracen, vielleicht auch Dibrommethylanthracen zurückzuführen ist, denn die Analysen gaben annähernd dieselben Resultate.

Die Analysenresultate lassen sich nur auf die Formel $C^{14}H^{8}Br^{2}$ berechnen, was für den Kohlenwasserstoff die Formel $C^{14}H^{10}$ bedingen würde. Das Dibromsynanthren krystallisirt in hellgelben, mikroskopischen Nädelchen, ist, wie es scheint, unzersetzt sublimirbar und schmilzt bei 175° C., ohne sich dabei zu zersetzen; erst bei bedeutend höherem Erhitzen tritt Bräunung ein. In Benzol und Theerölen ist es bedeutend leichter als das Anthracenbromür löslich. In Alkohol ist es in der Kälte wenig, in der Wärme bedeutend löslicher. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird es allmälig in eine durch Wasser daraus fällbare zähe, harzige Masse verwandelt, aus der kein krystallisirtes Product abgeschieden werden konnte; es zeigt also ganz bedeutende Abweichungen in seinem Verhalten und Eigenschaften im Vergleich mit Dibromanthracen. Wenn man das Synanthren in essigsaurer Lösung mit Chromsäure behandelt, so erhält man ein braunrothes Pulver, aus dem durch Umkrystallisiren kein reines Product erhalten werden konnte; unterwirft man es der Sublimation, so erhält man Anthrachinon und viel Kohle. Oxydirt man das Bromproduct auf dieselbe Weise, so erhält man neben viel sehr reinem Anthrachinon einen in der Eisessiglösung bleibenden Körper von blassgelber Farbe, der durch Wasser gefällt und aus Aether, in dem er schwer löslich ist, gereinigt wird. Er zeigt ein chinonartiges Verhalten, schmilzt bei 240—250°, ist schlecht sublimir-

bar, also jedenfalls nicht Anthrachinon. Anthracencarbonsäure wurde nicht erhalten.

Bödecker beschrieb vor längerer Zeit [1]) unter dem Namen **Idryl** einen Kohlenwasserstoff, den er aus einer **„Stupp"** genannten, bei der Destillation von Quecksilbererzen unter Luftabschluss entstehenden, schwarzen, weichen mit Quecksilberkugeln vermischten Masse isolirt hatte. Guido Goldschmiedt zeigt nun [2]), dass dieses Idryl ein Gemenge war und beschreibt ausführlicher die Zusammensetzung der im Stupp enthaltenen Kohlenwasserstoffe. Es gelang ihm daraus darzustellen:

1) Einen Kohlenwasserstoff $C^{18}H^{12}$, Schmp. 254°; vielleicht Chrysen, jedoch mit rothbrauner Farbe in conc. Schwefelsäure löslich; 2) Anthracen; 3) Phenanthren; 4) Pyren (Schm. 146°), dessen Pikrinsäureverbindung, $C^{16}H^{10} \cdot C^6H^2(NO^2)^3OH$, bei 220 bis 221° schmelzend gefunden wurde; 5) ein neuer nun als Idryl bezeichneter Kohlenwasserstoff $C^{15}H^{10}$. Derselbe wurde mit Hülfe seiner Pikrinsäureverbindung isolirt. Aus Alkohol krystallisirt er in kleinen, weichen Nadeln oder grossen, blättrigen Nadeln mit rissigen Rändern. Schmp. 105°. Dampfdichte (nach V. M.) 6,25 und 6,58 gef. In Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether und siedendem Alkohol löst sich der Kohlenwasserstoff sehr leicht auf, weniger leicht in kaltem Alkohol. In kalter conc. Schwefelsäure mit prachtvoll grünlichblauer Farbe löslich. Die Schwefelkohlenstofflösung mit Brom versetzt, gibt unter Bromwasserstoffentwicklung eine schwach gelbe in Blättchen krystallisirende Bromverbindung. Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt gibt seine alkoholische Lösung eine Abscheidung feiner gelber Nadeln einer Pikrinsäureverbindung $C^{15}H^{10} \cdot C^6H^2(NO^2)^3OH$, welche bei 184 bis 185° schmilzt. Das Chinon dieses Kohlenwasserstoffs erhält man leicht, wenn man eine Lösung desselben in Eisessig mit CrO^3 in Eisessig vermischt. Die Oxydation beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Krystallisirt aus Alkohol in röthlichgelben Nadeln, die sich in Natriumbisulfit lösen. Gibt die Laubenheimer'sche Phenanthrenchinonreaction nicht.

Aus einem beim Versuche der Phenanthrendarstellung im Grossen gewonnenen Gemisch von Kohlenwasserstoffen haben Rud. Fittig, Ferd. Gebhard und Hintz [3]) Pyren und einen neuen von Ihnen **Fluoranthen** genannten Kohlenwasserstoff erhalten, welch' letzteres zweifellos identisch mit dem oben beschriebenen Idryl, $C^{15}H^{10}$, von G. Goldschmiedt ist. Das Fluoranthen wird von Pyren getrennt durch häufig wiederholtes, abwechselndes Umkrystallisiren der

1) Ann. Ch. Ph. **52**, 100.
2) Wien. Ber. **76**, II. July 1877; Berl. Ber. **10**, 2022.
3) Berl. Ber. **10**, 2141.

Kohlenwasserstoffe und deren Pikrinsäureverbindungen. Es schmilzt bei 109°. Das Pikrat, $C^{15}H^{10}+C^6H^2(NO^2)^3OH$, krystallisirt aus Alkohol in langen, röthlich gelben Nadeln; Schmp. 182 bis 183°. Rauchende Salpetersäure erzeugt daraus eine Trinitroverbindung, $C^{15}H^7(NO^2)^3$, die in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich, in bei 300° noch nicht schmelzenden Nadeln, krystallisirt. Wird der Kohlenwasserstoff mit Chromsäuremischung oxydirt, so liefert er unter Kohlensäureentwicklung ein Chinon und Diphenylenketoncarbonsäure, $CO\langle{C^6H^4 \atop C^6H^5}\rangle COOH$. Das Chinon ist noch nicht näher untersucht. Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser und aus wässerigem Alkohol in schönen, langen, röthlich gefärbten Nadeln, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und bei 191 bis 192° schmelzen. Bariumsalz, $(C^{14}H^7O^3)^2Ba+4H^2O$, kleine, gelbe Warzen. Calciumsalz, $(C^{14}H^7O^3)^2Ca+2H^2O$, kleine, goldgelbe Nadeln. Die Säure liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub fast quantitativ Fluoren oder Diphenylenmethan und beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk Diphenylenketon. Auf Grund dieser Zersetzungen geben Fittig und Gebhard dem Fluoranthen die Formel

$$\begin{matrix} C^6H^4 \diagdown \\ | \quad\quad \diagup CH \diagdown \\ C^6H^4 \diagdown CH \diagup\!\!\diagup \end{matrix} CH.$$

Demnach würde das Fluoranthen zum Fluoren in ähnlicher Beziehung stehen, wie das Phenanthren zum Diphenyl.

Pyren hat Hintz [1]) in grösserer Menge und sehr rein dargestellt. Es krystallisirt in prachtvoll glänzenden, compacten Krystallen des monoklinen Systems, welche die Combination Prisma mit der Basis zeigen und tafelförmig nach der Basis ausgebildet sind. So lange das Pyren in Blättern krystallisirt, ist es mit andern Kohlenwasserstoffen verunreinigt. Es schmilzt bei 148 bis 149°. Das Pikrat, welches prachtvoll krystallisirt, schmilzt bei 222°, das Mononitropyren bei 149,5 bis 150,5°.

Seine früheren Mittheilungen [2]) über **Reten** ergänzend hat A. G. Ekstrand [3]) Folgendes angegeben: Wird Reten in feinzertheiltem Zustande und in kleinen Mengen unter fleissigem Umschwanken in einer Mischung gleicher Volumina rauchender und concentrirter Schwefelsäure eingetragen bis sich nichts mehr auflöst, so scheiden

1) Berl. Ber. **10**, 2143.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 363.
3) Bull. soc. chim. **27**, 361. Ausführlich sind die früheren und die neue Beobachtung E's beschrieben Ann. Ch. **185**, 75.

sich nach 3—4 Wochen aus solcher Lösung Krystalle der Verbindung $C^{18}H^{16}(SO^3H)^2 + 5H^2SO^4$ aus, woraus die früher schon beschriebene Disulfosäure resultirt. Von dieser Disulfosäure werden nun noch beschrieben: Ammoniumsalz, dem Kaliumsalz ähnlich; Bariumsalz, $C^{18}H^{16}(SO^3)^2Ba + \left\{ \begin{array}{l} H^2O \text{ (bei } 100^0) \\ 6H^2O \text{ (bei } 15^0) \end{array} \right.$ Prismen; Strontiumsalz, $C^{18}H^{16}(SO^3)^2Sr + 1\frac{1}{2}H^2O$ (bei 100°), dem vorigen ähnlich; Calciumsalz, $C^{18}H^{16}(SO^3)^2Ca + \left\{ \begin{array}{l} 1\frac{1}{2}H^2O \text{ (bei } 100^0) \\ 8H^2O \text{ (bei } 15^0) \end{array} \right.$, dem vorigen ähnlich; Magnesiasalz, $C^{18}H^{16}(SO^3)^2Mg + 2H^2O$ (bei 100°), wollige, zu Flocken vereinigte Nadeln; Kupfersalz, $C^{18}H^{16}(SO^3)^2Cu + \left\{ \begin{array}{l} 1\frac{1}{2}H^2O \text{ (bei } 100^0) \\ 5H^2O \text{ (bei } 15^0) \end{array} \right.$, blassgrüne, lange, feine Nadeln; Chlorid, $C^{18}H^{16}(SO^2Cl)^2$, aus Eisessig in kleinen, warzenförmig gruppirten Prismen krystallisirend; Schmp. 175°. Retentrisulfosaures Barium, $[C^{18}H^{15}(SO^3)^3]^2Ba + \left\{ \begin{array}{l} 3H^2O \text{ (bei } 100^0) \\ 18H^2O \text{ (bei } 15^0) \end{array} \right.$, haarfeine Nadeln. Bleisalz, $[C^{18}H^{15}(SO^3)^3]^2Pb + \left\{ \begin{array}{l} 3H^2O \text{ (bei } 100^0) \\ 18H^2O \text{ (bei } 15^0) \end{array} \right.$, dem vorigen ähnlich. Schliesslich wird bemerkt, dass es weder gelang, eine Retenmonosulfosäure, noch ein Sulforeten zu erhalten.

Ortsbestimmungen der substituirenden Gruppen in den Benzolderivaten.

Allgemeines.

Gegen die von van t'Hoff [1]) in Bezug auf die Sechseck- und Prismenformeln geäusserte Ansicht macht A. Ladenburg [2]) einige Bemerkungen. Er hebt namentlich hervor, dass er mit den Formeln keine räumlichen Vorstellungen verbinde, sondern dass dieselben nur Rechenschaft geben sollen über Zusammensetzung, Moleculargrösse und Bindungsweise der Atome.

Zwei symmetrische Wasserstoffpaare. A. Ladenburg [3]) erkennt die von C. Liebermann [4]) geltend gemachten Bedenken gegen den Beweis von der Existenz zweier symmetrischer Wasserstoffpaare, welcher sich auf von Carstanjen beim Thymochinon ermittelten Thatsachen stützt, vorläufig nicht an. Er hält es für unwahrscheinlich, dass beim Kochen von Diamidothymol mit Eisenchlorid die OH-Gruppe ihres H-atomes beraubt würde, während gleichzeitig eine andere OH-Gruppe eintrete. Auch scheinen ihm die von Liebermann beim Naphtochinon gewonnenen Resultate, auf welche sich letzterer bei seiner Ausführung stützt, zum Theil auf unbewiesenen Hypothesen zu beruhen.

Gleichzeitig gibt aber C. Liebermann [5]) den experimentellen Beweis, dass bei der Bildung von Oxythymochinon aus Binitrothymol thatsächlich die OH-Gruppe und eine NO^2-Gruppe sich in die Chinongruppe verwandeln, wodurch Ladenburg's Beweis hinfällig wird. Liebermann führt zunächst die von R. Schiff [6]) und von H. Armstrong [7]) beobachtete Thatsache an, dass sich Nitrosothymol, resp. das entsprechende Nitrothymol leicht durch das Amidothymol in

1) Dies. Bericht 1876, 345.
2) Berl. Ber. **10**, 1154.
3) Berl. Ber. **10**, 49.
4) Dies. Bericht 1876, 350.
5) Berl. Ber. **10**, 79.
6) R. Schiff, Dissertat. Zürich 1876, 52.
7) Berl. Ber. **10**, 297.

Thymochinon überführen lasse, wodurch der Beweis geliefert sei, dass eine Nitro- (resp. Amido-)Gruppe und eine OH-Gruppe gegen die Chinongruppe ausgetauscht werden könne. Weiter zeigt Liebermann dann, dass das obige Nitrosothymol in das gewöhnliche, von Engelhardt und Latschinoff dargestellte Binitrothymol und in Oxythymochinon übergeführt werden kann [1]). Die folgende Zusammenstellung zeigt diese Uebergänge:

		a	b	c	d	e	f
Nitrosothymol	C^6	CH^3	C^3H^7	OH	NO	H	H
Nitrothymol	C^6	CH^3	C^3H^7	OH	NO^2	H	H
Amidothymol	C^6	CH^3	C^3H^7	OH	NH^2	H	H
Thymochinon	C^6	CH^3	C^3H^7	O·	O·	H	H
Binitrothymol	C^6	CH^3	C^3H^7	OH	NO^2	NO^2	H
Oxythymochinon	C^6	CH^3	C^3H^7	O·	O·	OH	H

Gegen diese Beweisführung hat A. Ladenburg keine weiteren Einwendungen gemacht, wohl aber neue Thatsachen mitgetheilt, aus welchen er unabhängig von den früheren Versuchen das Vorhandensein von 2 Paar symmetrisch gebundenen Wasserstoffatomen im Benzol folgert. In Gemeinschaft mit Th. Engelbrecht [2]) hat er aus dem Binitrothymol durch Einwirkung von PCl^5 das entsprechende Binitrochlorcymol dargestellt, dasselbe mit Zinn- und Salzsäure reducirt und das Amidoproduct oxydirt. Hierbei entsteht neben dem gewöhnlichen Oxythymochinon ein Chloroxythymochinon, welches durch Kali leicht in Bioxythymochinon übergeführt werden kann. Ganz dasselbe Bioxythymochinon bildet sich aber auch aus dem Oxythymochinon durch Kochen mit Kali. Legt man nun dem Thymol die Formel $C^6\ \overset{a}{CH^3}\ \overset{b}{C^3H^7}\ \overset{c}{OH} \cdot \overset{d}{H} \cdot \overset{e}{H} \cdot \overset{f}{H}$ bei, so wird das Chlordinitrocymol $C^6\ \overset{a}{CH^3}\ \overset{b}{C^3H^7}\ \overset{c}{Cl}\ \overset{d}{NO^2}\ \overset{d}{NO^2}\ \overset{f}{H}$ und in dem daraus dargestellten Chloroxythymochinon wird das Cl ebenfalls bei c stehen und in Folge dessen im Bioxythymochinon ein OH ebenfalls bei c, so dass für letzteres die folgenden 3 Formeln möglich sind:

	b	b	c	d	e	f
C^6	CH^3	C^3H^7	OH ·	O ·	O ·	OH
C^6	CH^3	C^3H^7	OH	O	OH	O
C^6	CH^3	C^3H^7	OH ·	OH	O ·	O

Das Bioxythymochinon kann aber auch aus dem Thymochinon durch das Oxythymochinon dargestellt werden und muss dasselbe,

1) Eine genaue Vergleichung beider Dinitrothymole giebt Liebermann in den Berl. Ber. **10**, 611, wo auch erwähnt wird, dass beim Nitriren der Thymolsulfosäure sich zuerst Mononitrothymol bilde, identisch mit dem aus Nitrosothymol darstellbaren.

2) Berl. Ber. **10**, 1218.

da im Thymochinon obiger Thymolformel zufolge ein O bei c stehen wird, eine der 3 folgenden Formeln haben:

$$C^6\ \overset{a}{CH^3}\ \overset{b}{C^3H^7}\ \overset{c}{O}\ \overset{d}{O}\ \ \overset{e}{OH}\ \overset{f}{OH}$$

$$C^6\ CH^3\ C^3H^7\ O\ OH\ O\ \ O$$

$$C^6\ CH^3\ C^3H^7\ O\ OH\ O\ \ O$$

Aus diesen 6 Formeln ergibt sich dann die Richtigkeit des oben erwähnten Satzes [1].

Auch E. Carstanjen macht auf Thatsachen aufmerksam [2], welche dafür sprechen, dass bei der Thymochinonbildung nicht die NH^2 durch die beiden Chinonsauerstoffe ersetzt werden, sondern dass letztere an Stelle von einer NH^2 und dem OH treten, während gleichzeitig das 2te NH^2 durch OH ersetzt wird. Carstanjen hat nämlich aus dem Thymol und aus dem isomeren Cymophenol, welche durch die Formeln

$$\underset{1}{CH^3}\ \underset{3}{OH}\ \underset{4}{C^3H^7} \quad \text{und} \quad \underset{1}{CH^3}\ \underset{2}{OH}\ \underset{4}{C^3H^7}$$

ausgedrückt werden müssen, ein und dasselbe Oxythymochinon erhalten, was nicht sein könnte, wenn nur die beiden NH^2 bei der Bildung des Chinons betheiligt wären (vergl. auch Chinone).

Zahl der möglichen Biderivate. (Nitrobenzoesäuren.) Im Bericht für 1876 S. 381 wurde erwähnt, dass F. Fittica an der Existenz von 4 Nitrobenzoësäuren festhalte, aber die bei 127° schmelzende vierte Säure nicht wieder habe herstellen können, sondern eine bei 135—136° schmelzende Säure erhalten habe, welche aber dieselbe Amidoverbindung (Schmp. 154—156°) liefere, wie die Säure von 127° Schmelzpunkt.

Jetzt theilt Fittica [3]) mit, dass die bei 127° schmelzende Säure bei der Behandlung einer ätherischen Lösung von Benzoësäure mit Aethylnitrat und Schwefelsäure entstehe; er giebt ferner an, den Aethyläther dieser Säure durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz in der Kälte dargestellt zu haben, während er früher nur den Aether der Metanitrobenzoësäure erhalten konnte [4]). Der Schmelzpunkt des neuen Aethers wurde zu 37° gefunden, der Schmelzpunkt des bekannten bei 41°; hierin sieht Fittica einen weitern Beweis für die Existenz der 4ten Nitrobenzoësäure [5]). Er erwähnt dann noch,

1) Es mag hier noch kurz erwähnt werden, dass ein Versuch Ladenburgs die früher erwähnten Einwendungen Liebermann's zu entkräften, ein ungünstiges Resultat ergeben hat. Aus dem Dinitrothymol stellte Ladenburg den Aethyläther dar, amidirte und oxydirte, wodurch aber nicht das erwartete Aethoxythymochinon, sondern Oxythymochinon erhalten wurde (Berl. Ber. **10,** 51 u. 1218).

2) J. pr. Ch. [2] **15,** 416.

3) Berl. Ber. **10,** 481.

4) Dies. Bericht 1875, 369.

5) Fittica lässt hierbei ganz ausser Acht, dass kleine Verunreinigungen des

dass diese 4te Säure im freien Zustande weder durch Erhitzen noch durch häufiges Umkrystallisiren in Metanitrobenzoësäure übergeführt werden könne, dass dagegen das reine Bariumsalz nach einmaligem Umkrystallisiren eine Säure von 135° Schmelzpunkt und nach 3maligem Umkrystallisiren reine Metanitrobenzoësäure liefere. Ebenso könne die 4te Amidobenzoësäure durch Kochen mit wässrigem Ammoniak in die Metasäure übergeführt werden.

In Betreff der oben erwähnten Säure von 135—136° Schmelzpunkt nimmt Fittica jetzt s. g. physikalische Isomerie mit der bei 127° schmelzenden Säure an und glaubt dieses durch die nahezu gleiche Löslichkeit beider Säuren, sowie durch Ueberführung der ersteren in den bei 37° schmelzenden Aethyläther bewiesen zu haben.

Dann werden noch zwei weitere Nitrobenzoësäuren erwähnt: a) eine citronengelbe, bei 128° schmelzende Säure, welche durch Behandeln von Benzoylchlorid mit Aethylnitrat und Schwefelsäure dargestellt wurde und welche abgesehen von der Löslichkeit und der gelben Farbe der Verbindungen mit der bei 127° schmelzenden Säure übereinstimmt, b) eine bei 142° schmelzende, citronengelbe Säure, aus Benzoësäure, Aethylnitrat und Schwefelsäure erhalten und ebenfalls gelbe Verbindungen gebend.

Einen weiteren Beweis für die Existenz der 4ten Nitrobenzoësäure sieht Fittica [1]) darin, dass es ihm gelungen ist, einen Nitrobenzaldehyd darzustellen, welcher bei der Oxydation die bei 127° schmelzende Säuren liefert. Dieses Aldehyd ist flüssig und bildet sich neben dem gewöhnlichen festen Nitrobenzaldehyd bei der Behandlung von Benzaldehyd mit Aethylnitrat und Schwefelsäure; es wird durch Stehenlassen, wobei der gewöhnliche Nitroaldehyd auskrystallisirt, gereinigt [2]).

Leo Liebermann [3]) tritt den Ausführungen Fittica's entgegen; er spricht, gestützt auf verschiedene Versuche die Ansicht aus, dass die von letzterem dargestellten Säuren von 127° und 135° Schmelzpunkt nur Gemische der drei bekannten Nitrobenzoësäuren seien [4]).

Schmelzpunkt erheblich ändern können und dass nur eine genau krystallographische Untersuchung über Identität oder Nichtidentität entscheiden kann.

1) Berl. Ber. **10**, 1630.

2) Dass dieses Aldehyd nicht, wie Fittica meint, eine reine Substanz ist, braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden; derselbe wird jedenfalls noch festen Nitroaldehyd enthalten und die bei der Oxydation entstehende Säure kann daher — die Existenz einer besonderen Säure von 127° Schmelzpunkt vorausgesetzt — keine einheitliche Substanz sein.

3) Berl. Ber. **10**, 1036.

4) Vergl. auch Widnmann, Berl. Ber. **10**, 1159, ferner Fittica ebend. **10**, 486 u. 1632.

Orthoreihe, Condensation. Die Derivate der Orthoreihe zeigen, wie mehrfach beobachtet wurde, grosse Neigung innere Condensationen mit Abspaltung gewisser Atomgruppen z. B. von H^2O, NH^3 etc. einzugehen, während bei Meta- und Paraderivaten derartige Reactionen nicht gefunden wurden [1]. A. Ladenburg [2] hat diese Reactionen bei zahlreichen Orthoverbindungen jetzt eingehend studirt und einige Verbindungen der Meta- und Parareihe ähnlichen Reactionen unterworfen. Nur bei den Orthoverbindungen trat Condensation ein und glaubt Ladenburg aus seinen Versuchen schliessen zu dürfen, dass diese Condensationen für die genannte Reihe von allgemeiner Bedeutung sind.

Chinone, Stellung derselben. F. Beilstein und Kurbatow [3] machen darauf aufmerksam, dass die Bildung von Chloranil beim Nitriren von symmetrischem Tetrachlorbenzol 1. 2. 4. 5 ein neuer Beweis für die Para-Stellung der Sauerstoffatome im Chinon sei.

E. Carstanjen [4] hielt es für möglich, dass auch Chinone in der Orthostellung existiren und stützt diese Ansicht auf das von ihm beobachtete Verhalten des einheitlichen Diamidothymols bei der Oxydation 2 isomere Oxythymochinone zu liefern.

1.	CH^3	OH	C^3H^7	NH^2	NH^2	
	1.	3.	4.	5.	6.	
2.	CH^3	O	C^3H^7	OH	O	(Parastellung)
	1.	3.	4.	5.	6.	
3.	CH^3	OH	C^3H^7	O	O	(Orthostellung)
	1.	3.	4.	5.	6.	

bei 2 traten die Chinonsauerstoffe an Stelle von NH^2 und OH; bei 3 an Stelle von $2NH^2$.

Umlagerungen. A. v. d. Velden hat die von Ost [5] begonnenen Versuche über die Umwandlungen neutraler salicylsaurer Salze beim Erhitzen weiter ausgedehnt. Die Versuche haben ergeben, dass sich die neutralen salicylsauren Salze mit Ausnahme des Kalium- und Rubidiumsalzes beim Erhitzen in basisches Salz, Phenol und CO^2 zerlegen, während Kalium- und Rubidiumsalz p-Oxybenzoësäure ergaben. Das Thalliumsalz verhielt sich etwas abweichend, bis gegen 300° giebt es keine p-Oxybenzoësäure, über 300° bildet sich diese Säure neben Phenoldicarbonsäure. Bei keinem Versuche wurde m-Oxybenzoësäure gebildet.

---

1) Vgl. u. a. Hobrecker Berl. Ber. **5**, 920. Hübner Berl. Ber. **8**, 471. D. Bericht Rotering und Zincke, Blatzbecker.

2) Berl. Ber. **9**, 1525, und **10**, 1123.

3) Ann. Ch. **192**, 237; dies. Bericht 1876, 364.

4) J. pr. Ch. [2] **15**, 398.

5) J. pr. Ch. [2] **15**, 151.

Biderivate.

Nitrobenzanilide: $C^6H^4(NO^2)NH_COC^6H^5$. H. Hübner[1]) hat Versuche über die Einwirkung von Salpetersäure und von Brom auf p-, o- und m-Nitrobenzanilid anstellen lassen. Es hat sich ergeben, dass bei Nitration Trinitroverbindungen entstehen, indem auch die Benzoylgruppe NO^2 aufnimmt. In der p-Verbindung nimmt die in den Anilinrest eintretende NO^2-gruppe den Orthoplatz ein, in der o-Verbindug dagegen die Parastellung. Aus beiden Derivaten entsteht also dieselbe Trinitro-Verbindung, welche sich in Dinitroanilin (176°) und m-Nitrobenzoësäure spalten lässt

$$\underset{1.}{(NH\text{-}COC^6H^4NO^2)}\ \underset{2.}{(NO^2)}\ \underset{4.}{(NO^2)}$$

Die m-Verbindung giebt dagegen 3 Trinitroverbindungen, deren Stellung noch nicht sicher feststeht.

Aehnlich verhalten sich die Nitrobenzanilide Brom gegenüber; die p-Verbindung liefert eine o-Brom-p-nitroverbindung (160°), welche durch Verseifen das von Körner[2]) beschriebene Nitrobromanilin $\underset{1.}{NH^2}\ \underset{2.}{Br}\ \underset{4.}{NO^2}$ giebt, welches seinerseits durch Elimination von NH^2 in m-Nitrobrombenzol überging. Das o-Nitro-benzanilid gibt mit Brom p-Brom-o-nitrobenzanilid (137°), das daraus dargestellte Nitrobromanilin (112—113°) muss = $\underset{1.}{NH^2}\ \underset{2.}{NO^2}\ \underset{4.}{Br}$ sein.

Benzonitril. Die o-Nitro- und Amidoverbindung ist von C. P. Baerthlein[3]) aus o-Nitrobenzoylchlorid, sowie aus o-nitrobenzoës. Ammon dargestellt worden.

Benzolsulfosäuren und Derivate. An die im vorjährigen Berichte S. 356 erwähnten Arbeiten reihen sich einige neuen an, die zum Theil die älteren ergänzen.

Die aus p-Dibrombenzol entstehende Sulfosäure, deren Stellung durch ihre Bildung aus o-Brombenzolsulfosäure, aus $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{3.}{Br}\ \underset{6.}{NH^2}$ und aus $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{2.}{Br}\ \underset{5}{NH^2}$ gegeben wird, ist von H. Borns[4]) untersucht worden. Derselbe kommt zu derselben Stellung, denn er erhielt die Säuren auch aus der aus p-Bromacetanilid entstehenden Sulfosäure durch Ersetzen von NH^2 durch Br, während

---

1) Berl. Ber. **10**, 1708.
2) Dies. Bericht 1874. 476.
3) Berl. Ber. **10**, 1713.
4) Ann. Ch. **187**, 350; dies. Ber. 1875. 256. 259 u. 378.

durch Elimination von NH^2 m-Brombenzolsulfosäure entstand. Die erwähnte Amidosulfosäure ist natürlich identisch mit der schon früher beschriebenen (dies. Ber. 1876, 359).

Die aus der p-Dibrombenzolsulfosäure durch Nitriren, Amidiren etc. entstehende Nitro-p-dibrom-, Amido-p-dibrom und Brom-p-dibrombenzolsulfosäure konnten auf ihre Stellungen noch nicht untersucht werden. Dasselbe gilt von einer aus p-Dibrombenzol entstehenden Disulfosäure.

Aus m-Nitrobenzolsulfosäure hat H. Limpricht früher [1]) eine Dinitrosäure dargestellt. Diese Säure ist jetzt von U. Sachse [2]) auf ihre Stellung untersucht worden. (Chlorid 89°, Amid 238°; Limpricht fand 97° u. 235°); sie muss durch $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{2.}{NO^2}\ \underset{3.}{NO^2}$ ausgedrückt werden. Es folgt diese Stellung aus der Ueberführung der entsprechenden Diamidosäure (zersetzt sich ohne zu schmelzen) in eine Bibrombenzolsulfosäure (Chlorür 127°, Amid 215°); letztere kann nur, dem Ausgangspunkt gemäss, 1. 3. 4; 1. 3. 5; 1. 3. 6; oder 1. 2. 3 (SO^3H an 1) sein, sie ist aber verschieden von den 3 bekannten, welche den ersten drei Stellungen [3]) entsprechen, so dass nur die Stellung 1. 2. 3 übrig bleibt.

Von der o-Amidobenzolsulfosäure ausgehend hat Bahlmann [4]) verschiedene o-Verbindungen, sowie Derivate derselben dargestellt. Die o-Amidosäure selbst giebt mit Brom die Dibromsäure: $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{2.}{NH^2}\ \underset{3.}{Br}\ \underset{5.}{Br}$ (Vergl. Ber. f. 1876, 360) und eine Monobromsäure, welche $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{2.}{NH^2}\ \underset{5}{Br}$ sein muss, da sie identisch mit der von Thomas [5]) aus m-Bromsulfosäure dargestellten ist und durch Austausch von NH^2 gegen Br in p-Dibrombenzolsulfosäure übergeht.

Die o-Brombenzolsulfosäure (vergl. auch Ber. 1876. 357) gibt beim Nitriren 2 Nitrosäuren, die in grösster Menge entstehende, deren Bariumsalz in Nadeln krystallisirt ist = $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{2.}{Br}\ \underset{5.}{NO^2}$ (Chlorür 92°, Amid 205°), da die entsprechende Amidosäure einerseits durch HJ in m-Amidosäure, andererseits durch die Diazoverbindung in p-Dibrombenzolsulfosäure übergeht. Die Structur der 2ten Nitrobromsäure ist noch nicht ermittelt worden.

Ferner wurde nochmals die o-Chlorbenzolsulfosäure (Chlorid 28,5° nicht flüssig, Amid 188°), sowie die o-Jodbenzolsulfosäure dargestellt (Chlorid 51°, Amid 170°).

---

1) Dies. Bericht 1876, 241.
2) Ann. Ch. **188**, 143.
3) Dies. Bericht 1876, 361.
4) Berl. Ber. **10**, 317.
5) Dies. Bericht 1876, 356.

Benzoldisulfosäuren und Derivate. Einige Derivate der Metadisulfosäure sind von G. Heinzelmann [1]) untersucht worden. Beim Nitriren liefert diese Säure zwei Mononitroverbindungen α (Chlorür 96°, Amid 242°) und β (Chlorür flüssig), welche den Stellungen $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{2.}{NO^2}\ \underset{3;}{SO^3H}$ u. $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{3.}{SO^3H}\ \underset{4.}{NO^2}$ oder $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{3.}{SO^3H}\ \underset{5}{NO^2}$ entsprechen müssen. Die α-Säure ist wahrscheinlich = $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{3.}{SO^3H}\ \underset{5,}{NO^2}$ da ihre Amidoverbindung mit Brom Bromanil liefert, wie dieses die m-Amidobenzolsulfosäure thut, während die β-Säure = $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{3.}{SO^3H}\ \underset{4}{NO^2}$ ist; ihre Amidoverbindung gibt mit Brom Tribromanilin und ist identisch mit der Disulfanilsäure [2]). Aus den beiden Amidoverbindungen hat Heinzelmann dann noch die entsprechenden Bromderivate dargestellt: α-Brombenzoldisulfosäure (Chlorür 99°, Amid 245°) = $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{3.}{SO^3H}\ \underset{5}{Br}$ und β-Brombenzoldisulfosäure (Chlorür 103°, Amid 239°) = $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{3.}{SO^3H}\ \underset{4}{Br}$. Für die aus der α-Amidobenzoldisulfosäure durch Einführung von Brom entstehenden Monobrom- und Dibromderivate sind die Stellungen nicht ermittelt.

Phenolderivate. Ueber Phenolderivate sind von K. Stuckenberg [3]) verschiedene Mittheilungen gemacht, die indessen für Ortsbestimmungen nur untergeordnetes Interesse haben; sie beziehen sich hauptsächlich auf Amidoderivate des α- und β-Dinitrophenols. K. St. hat ferner gefunden [4]), dass beim Nitriren von Orthophenolsulfosäure dieselbe Säure entsteht, welche sich beim Sulfuriren von Paranitrophenol bildet, eine Thatsache, welche mit den von verschiedenen Seiten geäusserten Ansichten [5]) über Gesetzmässigkeiten bei der Substitution in Einklang steht.

---

1) Ann. Ch. **188**, 157 und **190**, 222.

2) Berl. Ber. **9**, 551, Die Diazoverbindung dieser Säure liefert nach Dreher m-Disulfosäure, woraus sich die Stellung $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{3.}{SO^3H}\ \underset{4.}{NH^2}$ ergiebt, da sie aus Sulfanilsäure (1. 4) dargestellt wurde. Auch aus m-Amidobenzolsulfosäure hat Dreher eine Disulfosäure dargestellt, welche = 1. 2. 3 oder 1. 3. 6 sein muss.

3) Berl. Ber. **10**, 380—388.

4) ebend. **10**, 55.

5) Dies. Bericht 1875, 371.

Triderivate [1]).

Trichlorbenzole. Alle drei sind jetzt von F. Beilstein und Ap. Kurbatow [2]) untersucht worden. Das Gewöhnliche (Schmelzp. 16°, Siedep. 213°) von Jungfleisch [3]) eingehend untersuchte ist unsymmetrisch (1. 3. 4); es entsteht aus gew. Dichloranilin = $\begin{matrix} NH^2 & Cl & Cl \\ 1. & 2. & 4 \end{matrix}$ und aus o-Dichloranilin $\begin{matrix} NH^2 & Cl & Cl \\ 1. & 3. & 4 \end{matrix}$; ferner aus gewöhnl. Dichlorphenol $\begin{matrix} OH & Cl & Cl \\ 1. & 2. & 4 \end{matrix}$. Durch HNO^3 wird es in $\begin{matrix} NO^2 & Cl & Cl & Cl \\ 6. & 1. & 3. & 4 \end{matrix}$ übergeführt, welches 1. 3. 4. 6 Tetrachlorbenzol giebt, das 2te von Körner [4]) dargestellte Trichlorbenzol ist symmetrisch = 1, 3. 5 (Schmp. 63,5°, Siedep. 208,5°). Seine Nitroverbindung ist = $\begin{matrix} Cl & NO^2 & Cl & Cl \\ 1 & 2. & 3. & 5 \end{matrix}$, durch alkoholisches Ammoniak geht es in Chlornitrophenylendiamin $\begin{matrix} NH^2 & NO^2 & NH^2 & Cl \\ 1. & 2. & 3. & 5 \end{matrix}$ über. Das 3te Trichlorbenzol (1. 2. 3 benachbart, Schmp. 53—54°, Siedep. 218—219°), lässt sich aus m-Chloracetanilid durch Einwirkung von Cl erhalten. Es bilden sich 2 Trichloracetanilide, welche die Cl-atome nur in benachbarter oder in unsymmetrischer Stellung enthalten können und sich leicht trennen lassen. Das benachbarte Trichlorbenzol giebt ein Nitroderivat, welches = $\begin{matrix} Cl & Cl & Cl & NO^2 \\ 1. & 2. & 3. & 4 \end{matrix}$ sein muss, da es beim Amidiren in das als Ausgangspunkt dienende Trichloranilin übergeht. Mit alkoholischem Ammoniak giebt das Nitroproduct ein Nitrodichloranilin (162—163° Schmp.), welches durch Salpetrigäther in o-Dichlornitrobenzol $\begin{matrix} Cl & Cl & NO^2 \\ 1. & 2. & 4 \end{matrix}$ übergeht, also = $\begin{matrix} Cl & Cl & NH^2 & NO^2 \\ 1. & 2. & 3. & 4 \end{matrix}$ ist.

Tetraderivate [5]).

Tetrachlorbenzole. Alle drei sind jetzt von F. Beilstein und A. Kurbatow [6]) ausführlich beschrieben. Das gewöhnliche beim Chlo-

1) Beilstein u. Kurbatow schlagen vor, die Triderivate als symmetrisch 1. 3. 5, unsymmetrisch = 1. 3. 4 und benachbart = 1. 2. 3 zu unterscheiden.
2) Berl. Ber. **10**, 270. Ann. Ch. **192**, 228.
3) Dies. Bericht 1874, 477. Ann. chim. phys. [4] **15**, 263.
4) Dies. Bericht 1874, 297.
5) Auch hier schlagen Beilstein und Kurbatow die Bezeichnungen symmetrisch = 1. 2. 4. 5 unsymmetrisch = 1. 3. 4. 5 und benachbart = 1. 2. 3. 4 vor.
6) Ann. Ch. **192**, 236. Dies. Bericht 1876, 364.

riren von Benzol entstehende (Schmp. 137—138°, Siedep. 243—246°) ist symmetrisch = 1. 2. 4. 5; es lässt sich auch aus dem Nitroderivate des unsymmetrischen Trichlorbenzols (siehe dieses) darstellen. Durch Nitriren geht es in $\begin{matrix} Cl & Cl & NO^2 & Cl & Cl \\ 1. & 2. & 3. & 4. & 5. \end{matrix}$ über, gleichzeitig entsteht etwas Chloranilin. Das unsymmetrische (1. 3. 4. 5) Schmp. 50—51°, Siedep. 246°, entsteht aus gewöhnlichem Trichloranilin $\begin{matrix} NH^2 & Cl & Cl & Cl \\ 1. & 2. & 4. & 6 \end{matrix}$. Sein Nitroderivat ist = $\begin{matrix} Cl & NO^2 & Cl & Cl & Cl \\ 1. & 2. & 3. & 4. & 5. \end{matrix}$ Das benachbarte (1. 2. 3. 4) entsteht aus einem der beiden Trichloraniline aus m-Chloranilin (vergl. Trichlorbenzol), sowie aus einem Trichloranilin, welches aus p-Dichloranilin $\begin{matrix} Cl & Cl & NH^2 \\ 1. & 4. & 6. \end{matrix}$ durch Nitriren und Ersetzen der NH^2gruppe durch Cl entsteht (siehe unten).

Aus den Trichlorbenzolen (siehe diese) haben F. Beilstein und A. Kurbatow noch die folgenden Tetraderivate erhalten (auch bei den Triderivaten erwähnt).

	Cl Cl Cl NO^2		
Nitrotrichlorbenzol	1. 3. 4. 6.	Schmp.	58°.
» »	1. 3. 5. 2.	»	68°.
» »	1. 2. 3. 4.	»	55—56°.
» »	1. 2. 5. 6.	»	88—89°.

Das letztere wurde aus p-Dichloranilin erhalten. Beim Nitriren giebt dieses ein Nitrodichloranilin (67—68°), welches leicht in Nitrotrichlorbenzol übergeführt werden kann und durch Reduction etc. das benachbarte Tetrachlorbenzol liefert, wodurch die Stellungen der verschiedenen Derivate gegeben werden.

Ferner wurden noch dargestellt:

Nitrochlorphenylendiamin = $\begin{matrix} NH^2 & NO^2 & NH^2 & Cl \\ 1. & 2. & 3. & 5. \end{matrix}$ (Schmp. 192—194°), aus dem bei 68° schmelzenden Nitrotrichlorbenzol, sowie Nitrodichloranilin = $\begin{matrix} Cl & Cl & NH^2 & NO^2 \\ 1. & 2. & 3. & 4. \end{matrix}$ (Schmp. 162—163°), aus dem bei 55—56° schmelzenden Nitrochlorbenzol.

Höhere Kohlenwasserstoffe.

Nitrotoluolsulfosäuren. E. Hart und Ira Remsen[1]) weisen nach, dass aus p-Nitrotoluol beim Sulfuriren noch eine 2te Sulfosäure entsteht. Die schon lange bekannte ist

1) Berl. Ber. **10,** 1049.

$\underset{1.}{CH^3}\ \underset{2.}{SO^3H}\ \underset{4}{NO^2}$, die 2te $\underset{1.}{CH^3}\ \underset{3.}{SO^3H}\ \underset{4}{NO^2}$.

Dibrom-p-xylol. P. Jannasch [1]) hat das Dibrom-p-xylol mit Jodmethyl und Natrium behandelt und dadurch Durol erhalten. Er leitet in Folge dessen für das Dibromderivat die Formel: $\underset{1.}{CH^3}\ \underset{2.}{Br}\ \underset{4.}{CH^3}\ \underset{5}{Br}$ oder $\underset{1.}{CH^3}\ \underset{2.}{Br}\ \underset{3.}{Br}\ \underset{4}{CH^3}$ ab, doch scheint ihm erstere die wahrscheinlichere.

Xylolsulfamide. M. W. Iles und Ira Remsen [2]) haben die beiden von Jacobsen aus käuflichen Xylole dargestellten Sulfamide (dem m-Xylol zugehörend) oxydirt. Das Amid 132° wird vollständig oxydirt, das 2te 110° (Jacobsen giebt 102° an), geht in Monocarbonsäure $C^6H^3\begin{cases}CH^3\\SO^2NH^2\\COOH\end{cases}$ über. Für letztere wird die Stellung: $\underset{1.}{CH^3}\ \underset{3.}{COOH}\ \underset{4}{SO^2NH^2}$ aufgestellt, woraus sich natürlich die Stellung für das Sulfamid ergiebt. Für das 132° Amid hat man die Wahl zwischen $\underset{1.}{CH^3}\ \underset{3.}{CH^3}\ \underset{5}{SO^2NH^2}$ und $\underset{1.}{CH^3}\ \underset{2.}{SO^2NH^2}\ \underset{3}{CH^3}$; erstere Formel soll wahrscheinlicher erscheinen.

Mesitylensulfosäure. L. B. Hall und Ira Remsen [3]) haben das Amid dieser Säure oxydirt, wobei sich eine Methylgruppe in COOH verwandelt und zwar nach Meinung der Autoren, die in Parastellung befindliche. Die neue Säure wäre $\underset{1.}{CO^2H}\ \underset{3.}{CH^3}\ \underset{4.}{SO^2NH^2}\ \underset{5.}{CH^3}$.

Mono- und Dicarbonsäuren.

Benzoësäurederivate. H. Hübner [4]) hat in Gemeinschaft mit verschiedenen seiner Schüler zahlreiche Substitutiosproducte der Benzoësäure dargestellt und untersucht.

Aus der Salicylsäure entstehen durch Nitriren 2 Nitrosalicylsäuren [5]) (α 280° Schmp. und β 145°). Beide enthalten die NO^2-Gruppe in der Metastellung zur COOH-Gruppe, sie müssen also in folgender Weise ausgedrückt werden [6]): $\alpha = \underset{1.}{CO^2H}\cdot\underset{2.}{OH}\cdot\underset{5.}{NO^2}$ $\beta =$

1) Berl. Ber. **10**, 1354.
2) Berl. Ber. **10**, 1042.
3) Berl. Ber. **10**, 1039.
4) Berl. Ber. **10**, 1698.
5) Dies. Bericht 1875, 367.
6) H. bezeichnet etwas anders, indem er die beiden Metastellungen durch αm- und βm anstatt durch 3 und 5 ausdrückt.

$\underset{1.}{CO^2H} \cdot \underset{2.}{OH} \cdot \underset{3.}{NO^2}$ [1]). Diese Stellung folgt aus der Ueberführung der correspondirenden Nitroamidobenzoësäure (dargestellt aus dem die Aethyläther mit alkoholischem NH^3) in Metanitrobenzoësäure. Beide Nitrosalicysäuren geben die schon bekannte Dinitrosalicylsäure, welche wahrscheinlich = $\underset{1.}{COOH} \cdot \underset{2.}{OH}\ \underset{3.}{NO^2}\ \underset{5.?}{NO^2}$ ist.

Auch die aus m-Nitrobenzoësäure entstehende Dinitrobenzoësäure ist untersucht worden; sie enthält die 2. Nitrogruppe ebenfalls in der Metastellung. Die daraus dargestellte Nitroamidobenzoësäure lässt sich einerseits in m-Nitrobenzoësäure andererseits in Chlornitrobenzoësäure überführen, welche durch Elimination von NO^2 m-Chlorbenzoësäure liefert. Dieselbe Stellung $\underset{1.}{CO^2H}\ \underset{3.}{NO^2}\ \underset{5.}{NH^2}$ haben früher Wurster und Ambühl[2]) auf anderem Wege nachgewiesen. Aus der $\underset{1.}{COOH} \cdot \underset{3.}{NO^2}\ \underset{5.}{NH^2}$ ist noch die Säure $\underset{1.}{COOH}\ \underset{3.}{NO^2}\ \underset{5.}{OH}$ dargestellt worden.

Die Monbrombenzoësäuren sind in die folgenden Derivate übergeführt worden. Aus der m-Brombenzoësäure wurden durch Nitriren die beiden bekannten o-Nitro-m-brombenzoësäuren (α 250°, β 141°) bereitet und dann die NO^2-Gruppe durch Brom ersetzt. Die beiden Bibromsäuren, welche Hübner als α-m-Brom-o-brombenzoësäure (228°) und β-m-Brom-o-brombenzoësäure unterscheidet, müssen den Stellungen $\underset{1.}{COOH}\ \underset{2.}{Br.}\ \underset{3.}{Br.}$ und $\underset{1.}{COOH}\ \underset{3.}{Br.}\ \underset{6.}{Br.}$ entsprechen [3]).

Aus der p-m-Bibrombenzoësäure wurde (diesen Bericht 1875. 279) Nitro-, Amido- und Tribrombenzoësäure dargestellt, die Stellung der hinzugekommenen 3ten Gruppe aber nicht ermittelt. Eine gleichzeitig entstehende Bibromsalicylsäure (218°) wird als p-m-Bibrom-o-oxybenzoësäure ausgedrückt.

Die o-Brombenzoësäure wurde wie die m-Säure nitrirt, das Nitroderivat amidirt und die NH^2-Gruppe durch Brom versetzt. Die Stellung der Bibrombenzoësäure (150°) noch unbekannt.

Die p-Brombenzoësäure nimmt die NO^2-Gruppe in der Metastellung auf, da die Amidoverbindung durch Entbromen m-Amidobenzoësäure liefert.

1) α liefert p-Nitrophenol, β o-Nitrophenol dies. Ber. 1875, 367.

2) Dies. Bericht 1874, 470.

3) Mit der α-Säure stimmt merkwürdigerweise die aus p-Bromnitrobenzoësäure dargestellte Bibrombenzoësäure völlig überein, worauf Hübner noch speciell aufmerksam macht; als Nebenprodukte wurden bei der Darstellung der β-Säure noch eine Tribrombenzoësäure und eine Bibromsalicylsäure (221°) erhalten.

Eine direct entstehende Bibromsalicylsäure (215°), sowie eine Tribrombenzoësäure aus Tribrom-m-amido-benzoësäure dargestellt, sind, was Stellung anbetrifft, noch unbekannt.

Oxybenzoësäuren. A. v. d. Velden [1]) macht, indem er zugleich an die schon von Kolbe [2]) hervorgehobenen Verschiedenheiten erinnert, auf einen bemerkenswerthen Unterschied in dem Verhalten der 3 Oxybensoësäuren aufmerksam. Vom nascirendem Wasserstoff werden o- und p-Oxybenzoësäure in harzige Produkte übergeführt, m-Oxybenzoësäure dagegen zu m-Oxybenzylalkohol reducirt.

Auch H. J. Smith hat in Benzug auf das Verhalten gegen NH^3 und Schwefelcyankalium Verschiedenheiten beobachtet [3]), o- und p-Oxybenzoësäure zerfallen in der Hitze unter dem Einfluss von NH^3 in CO^2 und C^6H^5OH, m-Oxybenzoësäure verwandelt sich in das Nitril. Dieselben Produkte entstehen beim Erhitzen der drei Säuren mit Schwefelcyankalium.

Mit demselben Gegenstand hat sich H. Kupferberg schon früher beschäftigt; er kommt jetzt nochmals darauf zurück und theilt neue Versuche mit, deren Resultate sich im Folgenden zusammenfassen lassen. Neutrale o- und p-oxybenzoësaure Alkalien zerfallen beim Erhitzen (210—240° und 240—250°) glatt in CO^2, Phenol in basische Salze. Die o-Oxybenzoësäure kann durch Erhitzen ihres neutralen Kalisalzes glatt in p-Oxybenzoësäure übergeführt werden; letztere umgekehrt durch Erhitzen des neutralen Na-salzes grösstentheils in o-Oxybenzoësäure. m-Oxybenzoësäure kann in keine Isomere übergeführt werden und lässt sich aus letzteren auch nicht darstellen, ihre basischen Salze werden nicht durch Erhitzen der neutralen gebildet. p- und o-Oxybenzoësäure geben beim Erhitzen ihrer Alkalisalze im CO^2-strom mehrbasische Säuren. m-Oxybenzoësäure nicht. Die Salze der drei Säuren mit org. Basen (Teträthylammonium, Triäthylphenylammonium) verhalten sich mit Ausnahme des p-oxybenz. Teträthylammoniums gleich; sie geben Aethyläther und eine tertiäre Base (Triäthylamin, Triäthylanilin); das genannte p-oxybenz. Salz zerfällt theilweise in Phenetol, Triäthylamin und CO^2. Die Anilide der drei Säuren sind beständig.

Nitro-anissäuren. Die früher von H. Salkowsky [4]) gemachte Angabe, dass beim Kochen von Dinitroanissäure mit Salpetersäure dasselbe Dinitroanisol entstehe, wie bei gleicher Behandlung der Mononitroanissäure beruht nach neueren Versuchen von H. Salkowsky und C. Rudolph [5]) auf einem Irrthum. Die zu jenem Ver-

1) J. p. Ch. [2] **15,** 163.
2) Dies. Bericht 1876, 346.
3) J. pr. Ch. [2] **16,** 218.
4) Dies. Bericht 1873, 406. Ueber die an diese Angabe sich knüpfenden Controversen vgl. Berl. Ber. **6,** 372 und **7,** 375.
5) Berl. Ber. **10,** 1254.

suche angewandte Dinitroanissäure enthielt noch Mononitrosäure beigemengt.

Die genannten Autoren haben jetzt die Dinitrosäure durch Erhitzen mit Wasser in Dinitro-p-oxybenzoësäure und weiter in β-Dinitrophenol übergeführt.

Aus der 1. 4 Stellung der Anissäure und der Stellung $\genfrac{}{}{0pt}{}{OH\ NO^2\ NO^2}{1.\ \ 2.\ \ 6.}$ für das β-Dinitrophenol [1]) schliesst Salkowsky dann auf folgende Stellungen:

	1	2.	4.	6.
Dinitroannissäure =	OCH^3	NO^2	CO^2H	NO^2
Dinitro-p-oxybenzoësäure	OH	NO^2	CO^2H	NO^2
Dinitro-p-amidobenzoësäure (Chrysanissäure).	NH^2	NO^2	CO^2H	NO^2

Auch die Nitroannissäure = $\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH^3,\ NN^2,\ CO^2H}{1.\ \ \ 2.\ \ \ 3.}$ ist nochmals untersucht worden, sie liefert mit Wasser auf 220° erhitzt o-Nitrophenol.

Dichlortoluole, Trichlortoluol, Dichlorbenzoësäure. R. Schultz [2]) weist nach, dass das durch Chloriren von Toluol erhaltene Dichlortoluol drei isomere Modificationen enthält. Durch Verwandeln desselben in Drichlorbenzoltrichlorid und Erhitzen des letztern mit Wasser erhielt er 3 Dichlorbenzoësäuren. 1. Schmelzpunkt 201° (Beilsteins α-Dichlorbenzoësäure [3]) 1. 3. 4. COOH an 1); 2. Schmp. 156° (Beilsteins und Claus β-Dichlorbenzoësäure 1. 2. 4. COOH an 1); 3. Schmp. 126,5° γ-Dichlorbenzoësäure. Für diese Säure folgert Schultz auf Grund verschiedener Betrachtungen die Stellung 1. 2. 3. oder 1. 2. 5.

Durch weiteres Chloriren gibt das Gemisch der 3 Dichlortoluole nur ein einziges Trichlortoluol (78°); hieraus und aus der Thatsache, dass das Monochlortoluol viel 1. 4 Verbindung enthält folgert Schultz für das Trichlortoluol die Stellung: 1. 2. 3. 4. oder 1. 2. 4. 5. (CH^3 an 1).

Aldehydooxybenzoësäuren und Phenoldicarbonsäuren. F. Tiemann und K. L. Reimer [4]) geben den von ihnen dargestellten, hierhergehörigen Säuren [5]) die folgenden Stellungen:

	OH	COH	COOH
o-Aldehydosalicylsäure	1.	2.	6.
	OH	COH	COOH
p-Aldehydosalicylsäure	1.	4.	6.

1) Dies. Bericht 1873, 408 und 1874, 470 u. 480.
2) Ann. Ch. **187**, 260.
3) Dies. Bericht 1875, 296.
4) Berl. Ber. **10**, 1572.
5) Dies. Bericht pag. 409.

o-Aldehydooxybenzoësäure	OH 1.	COOH 4.	COH 6.
α-Phenoldicarbonsäure	OH 1.	COOH 2.	COOH 6.
β-Phenoldicarbonsäure	OH 1.	COOH 2	COOH 6.

Naphtalin.

A. Atterberg [1]) sucht die in dem β-, γ-, ζ-Dichlornaphtalin angenommene Stellung der beiden Chloratome [2]) durch weitere Versuche zu stützen. Das β-Dichlornaphtalin, welches die beiden Cl in dem einen Benzolring enthalten soll, gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Dichlorphtalsäure; das γ-Dichlornaphtalin, bei welchem die Chloratome auf die beiden Benzolreste vertheilt angenommen werden, gibt unter denselben Bedingungen Nitrochlorphtalsäure.

Weitere Versuche beziehen sich auf ein Amidochlornaphtalin (91°), welches aus Nitro-γ-dichlornaphtalin dargestellt wurde. Dasselbe lässt sich in das bei 131° schmelzende Trichlornaphtalin überführen, welch letzteres auch aus β-, γ-, ζ-Dichlornaphtalin erhalten werden kann. Die Amidoverbindung muss also dem β- oder ζ-Dichlornaphtalin entsprechen. Zur Entscheidung wurde das dem β-Dichlornaphtalin entsprechende Nitrochlornaphtalin erodirt, wobei ein anderes Amidochlornaphtalin erhalten wurde (85—86°). Die bei 91° schmelzende Verbindung ist also eine ζ-Verbindung.

Atterberg kommt dann nochmals auf das Vorhandensein von 4 α-Stellungen im Naphtalin zurück und sucht einen schärferen Beweis als den früheren [3]) zu liefern. Nitronaphtalin und α-Chlornaphthalin enthalten NO^2 und Cl in derselben Stellung, da das Nitronaphtalin in α-Chlornaphtalin übergeführt werden kann. Das Chlornaphtalin gibt eine Nitroverbindung, welche in β-Dichlornaphtalin übergeht. Das Nitronaphtalin seinerseits lässt sich in 2 Dinitronaphtaline überführen, welche durch Ersatz von NO^2 durch Cl γ- und ζ-Dichlornaphtalin geben. Alle drei Dichlornaphtaline enthalten also 1 Cl in der Stellung des NO^2 im Nitronaphtalin. Zu diesem Cl müssen die Chloratome der drei Verbindungen eine verschiedenartige Stellung besitzen, da nur so die Isomerie erklärbar

1) Berl. Ber. **10**, 547; ferner Bull. soc. chim. **27**, 404 u. 409.
2) Dies. Bericht 1876, 372.
3) Dies. Bericht 1876, 373.

ist; die Stellung der 2 Cl ist aber wie Atterberg früher [1]) gezeigt hat, in allen die α-Stellung, so dass 4 α-Stellungen vorhanden sein müssen.

Die gegenseitige Stellung der 4 α-H-Atome nimmt Atterberg übereinstimmend mit Liebermann [2]) an, legt aber auf die β-Stellung der Chinonsauerstoffe weniger Gewicht, da das Phenanthrenchinon benachbarte o-Atome enthält. Er führt jedoch die von Aguiar [3]) aus β-Diamidonaphtalin dargestellten condensirten Derivate an, deren Existenz eine möglichst benachbarte Stellung der beiden NH^2-Gruppe voraussetzen [4]). In β-Diamidonaphtalin sind aber beide NH^2 auf die beiden Benzolreste vertheilt, so dass die möglichst benachbarte Stellung der α-Stellung die Liebermann'sche Naphtalinformel ist:

```
   NH² NH²
    C   C
   //\ / \\
 HC   C   CH
  |   ||   |
 HC   C   CH
   \\/ \ //
    CH  CH
```

Ausserdem sind noch Versuche über Naphtalinderivate veröffentlicht von P. T. Cleve [5]), von O. Widmann [6]) und Atterberg [7]), sowie von Rimarenko [8]), auf welche aber hier nicht näher eingegangen werden kann.

1) Dies. Ber. 1876, 373.

2) Dies. Bericht 1876, 369.

3) Dies. Bericht 1874, 444.

4) Atterberg erinnert hierbei an die von verschiedenen Seiten, namentlich von Ladenburg studirten Condensationen in der Orthoreihe des Benzols.

5) Berl. Ber. **10,** 1722.

6) Bull. soc. chim. **28,** 505.

7) Bull. soc. ch. **28,** 513. Berl. Ber. **10,** 1841.

8) Bull. soc. chim. **27,** 37.

Pflanzenstoffe.

Glycoside. Phloroglucide.

Catechin. C. Etti [1]).

Catechin. A. Gautier [2]) von der Ansicht ausgehend, dass die Catechine verschiedenen Ursprungs auch selbst verschieden seien, hat einige untersucht. — Catechin aus gelbem bengalischem Catechu (von Acacia catechu oder einer verwandten Pflanze). Rein weiss, krystallinisch, röthete sich nicht an der Luft, fluorescirte nicht, als zur alkoholischen Lösung $NaHCO^3$ gesetzt wurde. $C^{12}H^{18}O^8 + 3H^2O$. Schmilzt bei 188—191°. — Catechin aus braunem indischem Catechu (Pegu-Catechu von Acacia catechu oder einer verwandten Pflanze). $C^{21}H^{18}O^8 + 4H^2O$. Schmp. 140°. — Catechin aus Mahagoniholz [3]), $C^{42}H^{34}O^{16} + 11H^2O$. Schmp. 166°.

Das Catechin $C^{21}H^{18}O^8$ wird durch KOH gespalten in Protocatechusäure, Phloroglucin, Ameisensäure, Kohlensäure und Methan. Jodwasserstoff spaltet Jodoform ab. Verdünnte Schwefelsäure bildet Protocatechusäure und $C^{28}H^{22}O^7$, neben etwas $C^{14}H^{16}O^7$. — $C^{28}H^{22}O^7$. Orangegelber, in Wasser wenig löslicher Körper. Seine alkoholische Lösung fällen Ferridsalze schwarzgrün; alkalisch gemacht, werden sie roth und braun an der Luft; KOCl färbt sie mahagoniroth. Durch schmelzendes KOH wird der Körper in Protocatechusäure übergeführt. — Das Phenol $C^{14}H^{16}O^7$ ist farblos, krystallinisch, in Wasser wenig löslich, süss; wird durch Brom gefällt etc. Schmilzt bei 200°. **Coniferin** scheint nach F. v. Höhnel [4]) in geringer Mengen in verfilzten Zellmembranen — und nur in solchen — eingelagert, eine sehr, vielleicht ganz allgemeine Verbreitung zu haben.

Nach L. Mutschler [5]) ist **Cyclamin** $C^{20}H^{34}O^{10}$ mit **Primulin** identisch, und wohl auch mit **Saponin.** Es ist ein krystallisirbares Glycosid, das sich beim Kochen mit verdünnten Säuren etc. in Glycose und **Cyclamiretin,** $C^{15}H^{22}O^2$ spaltet. Letzteres ist wohl mit

---

1) Wien. Ber. **74,** II, 335. Ann. Ch. **186,** 327. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 376.
2) Compt. rend. **85,** 342; 752.
3) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 376.
4) Wien. Anz. 1877, 225.
5) Ann. Ch. **185,** 214. Vgl. auch De Luca Ph. Z. Russl. **16,** 210.

Sapigenin identisch. Bei Einwirkung von Kalihydrat auf Cyclamin bilden sich Ameisensäure und Buttersäure; Salpetersäure liefert neben nitrirten Producten zuletzt Oxalsäure. Mannit ist kein Bestandtheil der Primulawurzel. Der **Primulacampher** ist ein Bestandtheil der Primulawurzel. Er besitzt die empirische Formel $C^{22}H^{24}O^{10}$ und gibt bei Einw. von KOH Salicylsäure.

Ueber das **Saponin der Sarsaparilla (Parillin)** F. A. Flückiger [1]).

Nach J. Habermann [2]) ist das **Glycirrhizin** [3]) krystallinisch. Wurde durch Eisessig aus dem käuflichen Product isolirt; krystallisirt aus Weingeist in halbkugligen Aggregaten von prismatischen Nädelchen. Leicht löslich in Wasser, sehr löslich in Weingeist, weniger in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Besitzt süssen, hinterher kratzenden Geschmack.

Rhamnoxanthin; Rhamnoxanthinsäure. Nach A. Faust [4]) ist Kubly's Avornin nichts andres als unreines Rhamnoxanthin, die Avorninsäure aber Rhamnoxanthinsäure. — Das Rhamnoxanthin, $C^{20}H^{20}O^{10}$, schmilzt bei 225—226°; durch Kochen mit Salzsäure wird es in Zucker und Rhamnoxanthinsäure, $C^{14}H^{8}O^{4}$, gespalten. Diese krystallisirt mit $1^1/_2 H^2O$ in orangegelben bis braunen Nadeln oder quadratischen Tafeln, schmilzt bei 252 bis 254°, sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in kaltem, wenig in kochendem Wasser, ziemlich in kaltem, leicht in heissem Weingeist, unlöslich in Alaunlösung, löslich in Kalilauge mit kirschrother Färbung. Wird beim Ueberleiten über glühenden Zinkstaub zu Anthracen reducirt.

Einen dem Quercetin nahestehenden Stoffe, das **Quercetagetin**, haben Latair und Magnier de la Source [5]) aus den gelben Blüthen von Tagetes patula isolirt. Es besitzt so ziemlich die Eigenschaften des Quercetins, zeigt aber Verschiedenheit in Krystallform und Löslichkeit. Formel: $C^{17}H^{22}O^{13} + 4H^2O$. (Dem Quercetin aus Quercitrin geben L. und M. d. l. S. die Formel $C^{27}H^{10}O^{12}$.)

Säuren.

Als **Polyporsäure** bezeichnet C. Stahlschmidt [6]) eine neue von Ihm in gewissen Pilzen oder Schwämmen aufgefundene Säure.

1) Arch. Pharm. [3] **10,** 532.
2) Berl. Ber. **10,** 870. Wien. Ber. **74,** II, 495.
3) Gorup-Besanez, Ann. Ch. Ph. **118,** 236.
4) CBl. 1877, nach Ztsch. d. allg. österr. Apoth.-Ver.; Pharm. Centralh. **18,** 26.
5) Bull. soc. chim. **28,** 337.
6) Ann. Ch. **187,** 177.

Sie bildet einen wesentlichen Bestandtheil der auf der Rinde kranker oder abgestorbener Eichen wachsenden Pilze und macht circa 43,5% der Trockensubstanz dieser Pilze aus. Da die botanische Bezeichnung der Letzteren schwankend ist — es werden die Namen Polyporus purpurascens und Polyporus igniarius dafür angegeben — so beschreibt C. S. dieselben etwas genauer. Sie wachsen, soweit die Beobachtungen C. S's reichen nur an kranken und abgestorbenen Eichstämmen und sitzen in jeder beliebigen Höhe ohne Stengel konsolartig unmittelbar auf der Rinde fest, erreichen einen Umfang von 15--16 Ctm. und sind halbkreisförmig, mit der breiteren Seite der Rinde zugekehrt. Trocken haben sie die Farbe des gelben Feuerschwamms, feucht aber sind sie braun. Mit verdünntem Ammoniak zusammengebracht färbt sich der Pilz durch die ganze Masse prachtvoll tiefviolett und liefert eine ebensolche Lösung, die mit Säuren einen ockerfarbigen Niederschlag der neuen Säure gibt. An diesen Reactionen könne man stets den Pilz erkennen. Zur Darstellung der Säure wird der Pilz mit Ammoniak extrahirt und aus dieser Lösung die Säure durch HCl gefällt. Auf die Schwerlöslichkeit des Kaliumsalzes in starker Kalilauge gründet man die Reinigung. Die freie Polyporsäure ist gefällt ein gelbes bis braunes Pulver; aus starkem Alkohol krystallisirt sie in schellakfarbigen, rhombischen Tafeln, die getrocknet lebhaften Bronceglanz zeigen. In Wasser vollkommen unlöslich, ebenso in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, wenig löslich in Chloroform, Amylalkohol und kochendem 95% Alkohol. In kaltem absolutem Alkohol lösen sich nur Spuren und doch besitzt die Lösung eine dunkelbraunrothe Farbe. Sie ist wasserfrei; wird beim Reiben sehr stark elektrisch.

Verändert sich nicht beim Erhitzen bis 220° und verliert auch nicht an Gewicht. Ueber 300° schmilzt die Säure und sublimirt darauf in mikroskopischen rhombischen Täfelchen, dabei ist der Geruch nach Bittermandelöl bemerkbar. Die Säure hat die Formel $C^9H^7O^2$ und ist einbasisch. Nur ihre Alkalisalze sind löslich; dieselben geben tief purpurviolette Lösungen, die in der Farbe von denen der $KMnO^4$ nicht zu unterscheiden sind. Durch Säuren wie Essigsäure selbst werden die Salze zerlegt und entsteht in den verdünntesten Lösungen der Polyparate durch Säuren ein Niederschlag der freien Säure. C. S. möchte dieselben benutzen in der Alkalimetrie als Indicator; wo die schwächste Säure-Reaction durch den Eintritt einer Trübung sich bemerklich macht. Aus Acetaten wird Essigsäure, durch Kochen mit Wasser und Polyporsäure ausgetrieben. Kaliumsalz, $C^9H^6O^2K + H^2O$, monokline Krystalle von tiefer, in's Violette stechender Purpurfarbe, verliert bei 120° alles Wasser. Natriumsalz, $C^9H^6O^2Na + H^2O$; violette, zu Büscheln vereinigte Nadeln, in Wasser leicht, in conc.

Natronlauge unlöslich, verliert bei 180° das Wasser. Ammoniumsalz, $C^9H^6O^2NH^4+H^2O$, monokline Krystalle, welche leicht Wasser und Ammoniak abgeben, bei 100° rasch in Polyporsäure übergehen. Bariumsalz, $(C^9H^6O^2)^2Ba+4H^2O$, durch Fällung aus Kaliumsalz und $BaCl^2$ dargestellt, feine zu Büscheln vereinigte pfirsichblüthfarbige Nadeln, in kaltem und heissem Wasser schwer löslich. Bei 120° verliert es 2 Mol. H^2O, bei 150° den Rest. Wird das Salz mit Wasser gekocht, so scheidet sich ein schweres, dunkelviolettes oder dunkelstahlblaues Salz mit 2 Mol. H^2O in monoklinen Octaëdern ab; dieses gibt sein H^2O erst bei 180° ab. Strontiumsalz, $(C^9H^6O^2)^2Sr+4H^2O$, durch Fällung erhalten, pfirsichblüthfarbige, häufig zu Sternen gruppirte Nadeln, in Wasser fast unlöslich. Verliert bei 120° drei Mol. H^2O; bei 180—200° den Rest. Calciumsalz, $(C^9H^6O^2)^2Ca+3H^2O$, durch Fällung erhalten, hellviolette Nadeln, die beim Kochen mit Wasser in hellrothe Krystalle des monoklinen Systems übergehen. Verliert bei 120° 2 Mol. H^2O, bei 180° den Rest. Magnesiumsalz, $(C^9H^6O^2)^2Mg+3H^2O$, hellviolette Nadeln, ist so unlöslich in Wasser, dass es zur Trennung des Magnesiums von Alkalien benutzt werden könnte. Silbersalze, $C^9H^6O^2Ag$, ist ein gelbbraunes Pulver. Al, Fe, Mn, CO, Ni, Pb, Cd, Zn, Cu, Hg und Pt-salze sind gefärbte, nicht krystallinische Niederschläge. Methyläther, $C^9H^6O^2CH^3$, aus Silbersalz und CH^3J, entsteht leicht; krystallisirt aus heissem Alkohol beim Erkalten in gelbrothen Nadeln oder beim langsamen Verdunsten des Alkohols in prachtvollen, feurig morgenrothen, monoklinen Krystallen, deren Flächen purpurviolett reflectiren; Schmp. 187° (uncorr.); und von verd. Alkalien und Ammoniak beim Erhitzen leicht zersetzt. Aethyläther, $C^9H^6O^2C^2H^5$, aus Silbersalz und C^2H^5J, ist löslich in Alkohol, Aether und Eisessig und krystallisirt aus ersterem in gelben, langen Nadeln oder hochorangerothen Prismen; färbt sich am Sonnenlichte ohne sonstige Veränderung hellbräunlich. Schmp. 134°. Acetylpolyporsäure, $C^9H^6O^2C^2H^3O$, entsteht, wenn Polyporsäure mit Acetanhydrid im Rohr auf 150 bis 170° erhitzt wird, und krystallisirt beim Erkalten in glänzenden, hochgelben Nadeln; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig; Schmp. 205° (uncorr.); wird durch verd. Alkalien leicht zersetzt. Wird Polyporsäure in concentrirte Salpetersäure eingetragen, so entstehen unter lebhafter Reaction Producte, welche zu krystallisiren scheinen. Chlorsaures Kalium und Salzsäure erzeugt eine ölige, nach einiger Zeit erstarrende Masse, die z. Th. in heissem Wasser löslich, daraus beim Erkalten schwerweisse federförmige Krystalle abscheiden lässt, während der in Wasser unlösliche Theil in heissem Alkohol gelöst beim Erkalten dieser Lösung in goldgelben, stark glänzenden, dicken Nadeln

auskrystallisirt. Diese Verbindung wird beim Erhitzen unter Verbreitung des Geruchs nach Benzoylchlorid zersetzt. Beide Substanzen sind chlorhaltig und enthält erstere 34,5% Cl, letztere 38,7%. Polyporsaures Kalium mit einem Ueberschuss von conc. Kalilauge längere Zeit gekocht, wird gelbroth und entwickelt den Geruch nach Bittermandelöl, während sich feine, farblose Nadeln abscheiden; beim Ansäuren der Lösung fällt nach einiger Zeit ein blassgelber Niederschlag, der in Alkohol löslich, mit Alkalien Verbindungen eingeht. Zinkstaub entfärbt die alkalische Lösung des polypors. Kalium. Als polyporsaures Kalium mit Zinkstaub erhitzt wurde, entstand Benzol.

Ernst Ihlée, zur Kenntniss der **Pyromeconsäure** [1]).

Die aus **Crotonöl** von Geuther und Fröhlich [2]) erhaltene Tiglinsäure ist nach J. Berendes [3]) identisch mit der **Methylcrotonsäure** von Frankland und Duppa [4]), wie dies auch G. und F. vermutheten. Beide Säuren wurden dargestellt und identisch gefunden. Die Säure krystallisirt aus Wasser in farblosen, tafelförmigen Krystallen von benzoeartigem Geruch. Schmp. 64°, Sdp. 196—197°. Kalksalz: blättrige, zu Warzen gruppirte Massen mit 3 Mol. Wasser. Bariumsalz hat 4 Mol. Wasser, die schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise entweichen. Aehnlich dem Kalksalz; zuweilen besser ausgebildete Blättchen. Silbersalz: weisser, kryst. Ndschlag. Aethyläther: Sdp. 154—156°. Kalihydrat lieferte beim Schmelzen Propionsäure und Essigsäure. Natriumamalgam war ohne Einwirkung. Brom lieferte Dibromvaleriansäure (Dibrommethyläthylessigsäure, Schmp. 82—83°). Rauchende Jodwasserstoffsäure führte in Monojodvaleriansäure v. Schmp. 86°5 über. Bei Einw. von Jodwasserstoff und amorphem Phosphor entstand Methyläthylessigsäure vom Sdp. 173—175°.

Ausser Tiglinsäure wurde von flüchtigen Säuren des Crotonöls isolirt: eine Säure $C^6H^{10}O^2$ vom Sdp. 204°, Ameisensäure, Essigsäure, Isobuttersäure und Valeriansäure (Isopropylessigsäure). Hiebei wurde ein in Nadeln krystallisirtes Doppelsalz von 1 Mol. valerians. und 1 Mol. tiglins. Calcium (mit 25—26% Wasser) erhalten.

Aus **Brassidinsäure** erhielt G. Goldschmiedt [5]) beim Schmelzen mit Kalihydrat Arachinsäure (Schmp. 72°) und Essigsäure, gerade wie Fitz [6]) dies bei der Erucasäure beobachtet hat. G. gibt deshalb die Formeln: $C^{20}H^{40}$=CH_CO^2H und

1) Ann. Ch. **188**, 31; Jahresber. f. r. Ch. 1876, 380.
2) Zeitsch. f. Ch. **6**, 549.
3) Berl. Ber. **10**, 835.
4) Ann. Ch. Ph. **136**, 9.
5) Wien. Ber. **74**, II, 394.
6) Berl. Ber. **4**, 946.

$C^2H^4=C^{19}H^{37}-CO^2H$. Analoge Formeln gibt er auch für Oelsäure und Elaïdinsäure.

Aus **Lecanora atra** erhielten E. Paternò und A. Oglialoro[1]) durch Extraction mit Aether eine gelbe kryst. Substanz und ein Harz, welch' letzteres durch kalten Aether entfernt wird. Die gelbe Substanz gibt an kaltes Chloroform Usninsäure ab; Schmp. 175°[2]) statt 195°, nach P. und O. in Folge geringer Verunreinigung. — Der andere, nur in heissem Chloroform lösliche Theil, die **Atranorsäure,** $C^{19}H^{18}O^8$, bildet farblose Krystalle, in Benzol und heissem Alkohol leicht löslich, vom Schmp. 190°. Die Säure reagirt neutral, verbindet sich mit den Alkalien zu leicht löslichen, gelben Salzen. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung auf 150° entsteht ein in heissem Alkohol sehr löslicher krystallinischer Körper (Schmp. 115°). Anilin liefert ein bei 156° schmelzendes krystallinisches Derivat.

Aus Lecanora atra panormitana erhielten P. und O. die bei 91° schmelzende **Atralinsäure,** $C^{16}H^{18}O^5$.

Sordidin[3]) aus Zeora sordida hat nach E. Paternò[4]) in reinem Zustande die Formel $C^{13}H^{10}O^8$. Es krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln und Blättern, unzersetzt flüchtig, Schmp. 210°. Löst sich ziemlich in Benzol und Alkohol, wenig in Aether und Chloroform. Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht eine krystallinische Verbindung, die bei 250° noch nicht schmilzt und durch Erhitzen zersetzt wird. **Zeorin** wird von Kalilauge nicht verändert.

O. Hesse[5]) hält auf Grund neuer Versuche die Existenz der **Carbonusninsäure** (aus Usnea barbata Hoffm.) und ihre Formel $C^{19}H^{16}O^8$ aufrecht. Das Kaliumsalz krystallisirt aus starkem Alkohol in gelben glatten, schief abgestumpften Prismen $C^{19}H^{15}O^8K + H^2O$, aus verdünntem Weingeist in blassgelben Blättern mit $3H^2O$. — H. Salkowski's[6]) **Usninsäure** ist nach Hesse Carbonusninsäure. Die Carbonusninsäure wird in der Usnea barbata noch von einer geringen Menge einer neuen Säure, der **Usnetinsäure,** $C^9H^{10}O^3$, begleitet. Diese löst sich schwer in Chloroform, gar nicht in Petroleumäther, leicht in Aether, sehr gut in Alkohol und krystallisirt aus letzterem in platten, weissen, rechtwinklig abgestumpften Prismen. Wird durch Wasser gefällt. Die alkoh. Lösung reagirt schwach sauer, und gibt mit Fe^2Cl^6 blauviolette Färbung. Schmilzt bei 172°, wird bei höherer Temperatur zersetzt. Kalilauge löst die Säure; nach einiger Zeit färbt sich die Lösung

1) Gaz. chim. it. **7,** 189.

2) Den Schmelzp. von 175° hat Hesse's β-Usninsäure und Stenhouse's Cladoninsäure aus Cladonia rangiferina.

3) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 383.

4) Gaz. chim. it. **7**, 281.

5) Berl. Ber. **10,** 1324.

6) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 386.

violettroth. Salzsäure trübt die Lösung milchig; dann erfolgt Abscheidung von Krystallen. NaOCl bewirkt keine Färbung der alkalischen Lösung. — H. hält die Existenz der **Cladoninsäure** aufrecht. Schmp. 174°. Die von Paternò und Oglialoro[1]) aus Lecanora atra erhaltene Säure vom Schmp. 175° erklärt H. für Cladoninsäure und die **Atranorsäure** für Hydrocarbusninsäure.

Die Säure aus **Hedera helix**[2]), **Hederinsäure** hat nach R. H. Davies[3]) die Zusammensetzung $C^{16}H^{26}O^{4}$. Ueber einige Reactionen derselben berichtet Ch. T. Kingzett[4]).

Eine neue Säure, die **Phyllinsäure** oder **Blattsäure (acide phyllique)** hat Ch. Bougarel[5]) isolirt aus einer Reihe von Blättern (Kirschlorbeer, Quitte, Apfel, Pfirsich, Mandel, Sycomore, Flieder, Jaborandi). Körner (»cristallisés amorphés«) von der Formel $C^{72}H^{64}O^{16}$; unlöslich in Wasser, löslich in den gebräuchlichen Mitteln. Drehungsvermögen in alkohol Lösung: $\alpha j = +28°$. Schmilzt bei 170° und erstarrt krystallinisch. Kaliumsalz, Krystallnadeln; die alkohl. Lösung dreht ebenfalls; $\alpha j = +56°$. Fällt man die Säure nun wieder, so ist $\alpha j = +53°$.

Die Blätter von **Ilex paraguaiensis** (Paraguaythee, Maté) enthalten nach P. N. Arata[6]) ca. 2% einer wachsartigen Substanz, von Butterconsistenz, durch Aether extrahirbar. Beim Verseifen mit Kalilauge geht eine bei 105—110° schmelzende Säure, die Matécerinsäure, in Lösung, während 2 andere Körper ungelöst zurückbleiben. — Auch über die Gerbsäure von Ilex parag., die Matégerbsäure berichtet P. N. Aarata[7]) ausführlich, ohne jedoch zu entscheidenden Resultaten gelangt zu sein. Sie ist nach ihm verschieden von der Caffeegerbsäure.

Das **Oenotannin**, die Gerbsäure des Weines, will A. Gautier[8]) rein dargestellt haben. Krystallinisch, farblos, adstringirend; löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Färbt Eisenoxydsalze bouteillengrün etc. Scheint durch Oxydation an der Luft in den rothen Farbstoff des Weines überzugehen.

Ueber den **Gerbstoff des Guebrachoholzes**. [F. Jean[9])].

Reaction auf **Santonin**. [D. Lindo[10])].

1) Vgl. oben.
2) Vgl. Posselt, Ann. Ch. Ph. **69**, 62. Hartsen, Jahresb. f. r. Ch. 1875, 403.
3) Analyst 1877, 142.
4) Analyst 1877, 143.
5) Bull. soc. chim. **28**, 148.
6) Annales de la Sociedad Cientifica Argentina, III. Gaz. ch. it. **7**, 366.
7) An. d. l. Soc. Cient. Arg. Gaz. ch. it. **7**, 520.
8) Bull. soc. chim. **27**, 496.
9) Bull. soc. chim. **28**, 6.
10) Ch. News **36**, 222.

Alkaloïde.

Allgemeines.

S. M. Jörgensen[1]) beschreibt (ausser einigen anderen) folgende **Acidperjodide**: II. Perjodiseleniate: Chinin: $4C^{20}H^{24}N^2O^2 + 3H^2SeO^4 + 2HJ + J^4$. (Selensäureherapathit.) Chinidin: $2C^{20}H^{24}N^2O^2 + H^2SeO^4 + 2HJ + J^4$. $4C^{20}H^{24}N^2O^2 + 4H^2SeO^4 + 3HJ + J^{10}$. Cinchonin; $2C^{20}H^{24}N^2O + H^2SeO^4 + 2HJ + J^6$. Cinchonidin: $12C^{20}H^{24}N^2O + 9H^2SeO^4 + 8HJ + J^{24} + 8H^2O$. $2C^{20}H^{24}N^2O + H^2SeO^4 + HJ + J^4 + H^2O$. III. Acidperjodide anderer Säuren: Cinchonidinperjodidphosphat: $2C^{20}H^{24}N^2O + 2PO^4H^3 + HJ + J^4$. Cinchonidinperjodidarseniat: $2C^{20}H^{24}N^2O + 2AsO^4H^3 + HJ + J^4$. Cinchoninperjodidoxalat [2]): $4C^{20}H^{24}N^2O + 2C^2O^4H^2 + 4JH + J^{10}$. Cinchonidinperjodidoxalat: $2C^{20}H^{24}N^2O + C^2O^4H^2 + 2JH + J^4$. Cinchonidinperjodidtartrat: $2C^{20}H^{24}N^2O + C^4H^6O^6 + HJ + J^2$. Chininperjodidchlorhydrat: $3C^{20}H^{24}N^2O^2 + 5HCl + 4HJ + J^{10}$. $4C^{20}H^{24}N^2O^2 + 3HCl + 5HJ + J^4$. Cinchoninperjodidchlorhydrat: $2C^{20}H^{24}N^2O + HCl + 3HJ$ J^4. Er beschreibt ferner noch: Purpureokobaltchloridperjodidsulfat: $(NH^3)^{20}Co^4(SO^4)^3Cl^4 + J^6$, dann die Platinverbindungen: $K^2 \cdot Cy^4 + PtJ^2$ [3]). $4NH^3 + PtJ^4$. $4NH^3 + PtJ^2 + 2HgJ^2$. $J^2 + (4NH^3 \cdot Pt)^2 + 2SO^4$. Dann folgt ein Zusatz über die Krystallformen niedrigerer und höherer Jodide: Strychnin-, Brucin-, Cinchonin-, Chinin-, Chinidin-, Atropin- und Tarconinverbindungen, sowie HgJ^2; HgJ^6; $4NH^3 + CuJ^2 + H^2O$; $4NH^3 + CuJ^4$; $4NH^3CuJ^6$.

Polysulfhydrate der Alkaloïde [4]). Nach A. W. Hofmann [5]) sind auf verschiedenen Wegen erhaltenen Polysulfhydrate des Strychnin's identisch und haben die Formel $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2 \cdot H^2S^6$. Ueber die Bestimmung des Schwefels mit As^2O^3 und $Pb(C^2H^3O)^2$, vgl. die Abhandlung. Auch E. Schmidt [6]) gibt die Identität zu. Letzterer fand nun auch für die rothe Brucinverbindung die Zusammensetzung: $(C^{23}H^{26}N^2O^4)^3 \cdot (H^2S^6)^2$, für die gelbe: $C^{23}H^{26}N^2O^4 \cdot H^2S^6 \cdot 6H^2O$.

Ueber die Eigenschaften der normalen **Bierbestandtheile**, welche nach den Methoden von Stas. Otto und Dragendorff ausgeschüttelt werden. [R. S. Tjaden-Moddermann [7])].

---

1) J. pr. Ch. **15**, 65; 418. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 389.
2) Auch Methylchininperjodidoxalate werden besprochen.
3) Blomstrand, J. p. Ch. **111**, 213.
4) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 387.
5) Berl. Ber. **10**, 1087; Berl. Monatsber. 1877, 394.
6) Berl. Ber. **10**, 1288.
7) Z. anal. Ch. **16**, 328.

Alkaloïde des Opiums.

Im Milchsaft der unreifen Kapseln von **Papaver Rhoeas** ist nach O. Hesse[1]) weder Morphin[2]) noch ein ähnliches Alkaloïd, sondern **Rhoeadin** enthalten (neben Spuren anderer Alkaloide.)

Jodwasserstoffs-**Morphin** krystallisirt nach E. Schmidt[3]) in seideglänzenden, zu Rosetten gruppirten Nadeln, $C^{17}H^{19}NO^3 \cdot HJ + 2H^2O$. (H. R. Bauer[4]) fand $3H^2O$.) In kaltem Wasser wenig löslich. — Das Bromwasserstoffsalz ist $C^{17}H^{19}NO^3 \cdot BrH + 2H^2O$; Nadeln, zu dichten Büscheln gruppirt.

Bestimmung des **Morphins im Opium**. (E. F. Teschemacher[5]).

Reaction auf **Morphin**, (D. Lindo[6])). Bemerkung hierzu von D. B. Dott[7]).

G. Pellagri[8]), neue Reaction auf Morphin.

Neue Cotarninderivate und Noropiansäure studirte C. R. Adler Wright[9]). Wird Hydrocotarnin, $C^{12}H^{15}NO^3$, in verdünnter Bromwasserstoffsäure gelöst und die Lösung mit Bromwasser behandelt, so bilden sich verschiedene Produkte je nach der Menge des angewandten Bromes. Zuerst schlägt sich ein gelblich weisser Niederschlag nieder, welcher sich sogleich beim Umschütteln löst. Dieser Niedersclag ist $C^{12}H^{15}Br^2NO^3$, HBr. Er setzt sich sogleich um in bromwasserstoffsaures Bromhydrocotarnin, $C^{12}H^{14}BrNO^3$, HBr. Die Lösung des Bromhydrocotarnins mit mehr Brom versetzt bildet sodann wieder einen viel permanenteren Niederschlag, $C^{12}H^{14}Br^3NO^3$, HBr aber auch dieser löst sich nach wenigen Minuten und bildet bromwasserstoffsaures Bromocotarnin, $C^{12}H^{12}BrNO^3HBr$. Wird diese Lösung nun mit einer weiteren Menge Bromes behandelt, so fällt ein gelber krystallinischer Niederschlag aus, welcher in der Kälte unlöslich ist, aber durch Kochen mit Wasser durchaus geändert wird. Derselbe ist $C^{12}H^{12}Br^3NO^3$, HBr, und mag sonach als bromwasserstoffsaures Tribromhydrocotarin angesehen werden. Dieser Körper ist stabil genug sich sammeln, auswaschen und über Schwefelsäure trocknen und zwei oder drei Stunden lang sich auf 100° ohne bemerkenswerthe Gewichtsabnahme erhitzen zu lassen.

Bromhydrocotarnin aus der Bromwasserstoff-Verbin-

1) Ann. Ch. **185**, 329.
2) Selmi, Berl. Ber. **9**, 196.
3) Berl. Ber. **10**, 194.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 500.
5) Ch. News **35**, 47.
6) Ch. News **36**, 228.
7) Ch. News **36**, 255.
8) Gaz. ch. it. **7**, 297. Berl. Ber. **10**, 1384.
9) Ch. Soc. J. 1877, **2**, 525.

dung durch Fällen dargestellt ist leicht löslich in Aether, und krystallisirt aus der Lösung in Hydrocotarnin ähnlichen Krystallen, deren Schmelzpunkt aber bei 76° liegt.

Bromocortarnin auf analoge Weise dargestellt, erscheint in bei 100° schmelzenden, Cotarnin ähnlichen Krystallen. Es bildet wohl krystallisirte, leicht lösliche Salze, aus welchen die Base durch kaustische Alkalien, nicht aber durch deren Carbonate gefällt wird. Es ist nur wenig löslich in kaltem Aether oder in Benzol, leicht aber in heissem Alkohol oder siedendem Benzol. Es erleidet jedoch theilweise Zersetzung beim Kochen mit Alkohol.

Wird Bromocotarnin in Salzsäure gelöst, und mit Zink einige Tage lang behandelt, so bildet sich Bromhydrocotarnin, identisch mit dem aus Hydrocotarnin durch Behandlung mit Brom erhaltenen:

$$C^{12}H^{12}BrNO^3 + H^2 = C^{12}H^{14}BrNO^3.$$

Beim Erhitzen des bromwasserstoffsauren Bromocotarnins auf 190°—210° tritt Zersetzung ein, Bromwasserstoffsäure und brennbare Dämpfe treten auf, und eine grünblaue Masse bleibt zurück, welche die Bromide zweier Basen enthält, von welchen die erstere wahrscheinlich gebildet wird durch Abspaltung von Brommethyl, die andere durch weitere Zersetzung des Produktes. Diese grüne Masse lässt beim Behandeln mit kochendem Alkohol blaue Flocken zurück, während braungelbe harzige Produkte, und die Bromwasserstoffverbindung der ersterwähnten Base in Lösung gehen. Diese Lösung zur Trockne gedampft und fractionirt mit Natronhydrat niedergeschlagen, ergab eine fast weisse Basis. Die erhaltene Menge war zu gering für eine ausführliche Analyse. Das Platinsalz enthielt 23,87 p. C. Pt. Für diesen Körper schlägt Wright den Namen Tarconin vor und glaubt dem die Formel $C^{11}H^9NO^3$ zutheilen zu können.

Die blauen in Alkohol unlöslichen Flocken sind anscheinend die Bromwasserstoffverbindung einer Basis von der Formel $C^{20}H^{14}N^2O^6$. Dieselben sind fast völlig unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, Petroleum, Glycerin, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff. In kochendem Wasser lösen sie sich ein wenig zu einer violetten Flüssigkeit, während durch Kochen mit Eisessig oder mit Anilin tiefblau gefärbte Lösungen erhalten werden. In concentrirter Schwefelsäure lösten sich die Flocken unter Bromwasserstoffentwicklung zu einer intensiv magentafarbigen Flüssigkeit, aus welcher Wasser chocolatbraune Flocken niederschlägt, welche beim Trocknen blau und kupferglänzend wurden und sich als $(C^{20}H^{14}N^2O^6)^2H^2SO^4$ herausstellten.

Wird bromwasserstoffsaures Tribromhydrocotarnin eine halbe Stunde lang mit Wasser gekocht, so löst es sich zu einer orangegelben Flüssigkeit, während sich Bromwasserstoffsäure bildet.

Hierbei tritt jedoch nicht, wie man erwarten möchte, bromwasserstoffsaures Dibromcotarnin auf, sondern ein Gemenge von Mono- und Dibromcotarnin.

Durch längeres Erhitzen auf 100° wird bromwasserstoffsaures Tribromhydrocotarnin unter Bromwasserstoffsäureentwicklung zersetzt, und wird vollkommen löslich in Wasser. Neben anderen Producten enthält diese Lösung Bromocotarnin. Wird jedoch die Zersetzung bei 180 bis 200° vorgenommen, so entweicht Brommethyl und Bromwasserstoff, und das Hydrobromid einer Base $C^{11}H^{8}BrNO^{3}$ Bromtarconin, wird gebildet. Dasselbe kann leicht erhalten werden durch Ausziehen des Rückstandes mit kochendem Alkohol. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten grünliche Krystalle des Salzes ab. Mit Thierkohle gereinigt nehmen dieselben eine strohgelbe Farbe an. Sie sind nur wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, vielmehr in den heissen Flüssigkeiten. Wenn über 280° erhitzt, verliert das Salz Bromwasserstoff und der Rückstand enthält dann bedeutende Mengen der blauen Salzlösung, welche auch durch Zersetzung des Tarconins erhalten wurde.

Freies Bromtarconin, durch Natriumcarbonat aus nicht zu verdünnten Lösungen seiner Salze niedergeschlagen, stellt scharlachfarbige Krystalle dar, welche unzersetzt aus Alkohol krystallisirt werden können. Bei 100° verlieren dieselben Hydratwasser, und die Farbe wird dunkler.

Salzsaures Bromtarconin, gleicht der Bromwasserstoffverbindung. Mit Platinchlorid verbindet es sich zu einem krystallinischen Doppelsalze $(C^{11}H^{8}BrNO^{3}HCl)PtCl^{4}$. Dasselbe schmilzt beim Erhitzen, schwillt auf und bildet eine indigoähnliche Masse, welche eine bedeutende Menge der blauen Substanz enthält.

Durch Einwirkung von Brom auf bromwasserstoffsaures Cotarnin werden eine Anzahl von Produkten erhalten. Wird ein kleiner Ueberschuss von Bromwasser zu einer starken Lösung des Cotarninsalzes gefügt, so entsteht ein orangefarbiger, theeriger Niederschlag, welcher nach kurzer Zeit krystallinisch wird. Mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet stellte derselbe sich als ein veränderliches Gemenge von bromwasserstoffsaurem Di- und Tribromhydrocotarnin heraus.

Noropiansäure. Wirkt Jodwasserstoffsäure auf Opiansäure ein, so bildet sich zuerst, nach Matthiessen und Foster Methylnoropiansäure und Jodmethyl. Bei weiterer Einwirkung spaltet sich eine zweite Methylgruppe ab, und Noropiansäure,

$$C^{8}H^{6}O^{5} \quad \text{oder} \quad C^{6}H^{2}\left\{\begin{array}{l} COOH \\ COOH \\ (OH)^{2} \end{array}\right.$$

tritt auf. Die Säure krystallisirt mit

$1\frac{1}{2}$ Molecülen Krystallwasser. Mit Eisenchlorid erzeugt sie eine dunkle blaugrüne Lösung, welche in's Braunrothe übergeht wenn Ammoniak oder Natriumcarbonat zugefügt wird. Noropiansäure reducirt salpetersaures Silber nur sehr schwierig in der Siedhitze, aber ammoniakalische Silberlösung schon sogleich in der Kälte. In Alkalien löst sie sich mit brauner oder gelber Farbe. Mit essigsaurem Blei bildet sie einen voluminösen canariengelben Niederschlag.

Von Protocatechusäure unterscheidet sich daher Noropiansäure durch die mit Eisenchlorid erzeugte Farbe (Protocatechusäure gibt eine hellgrüne Flüssigkeit, welche durch Ammoniak oder Natriumcarbonat bluthroth wird), durch ihr gelbes Bleisalz, durch den verschiedenen Krystallwassergehalt, und durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser.

Noropiansäure unterscheidet sich ferner von der von Tiemann und Mendelsohn beschriebenen isomeren Isonoropiansäure durch den Schmelzpunkt, indem Noropiansäure bei 171° und Isonoropiansäure bei 240° schmilzt.

Alkaloïde der Chinarinde.

Ueber die **Alkaloïde der Chinarinden.** [O. Hesse [1])]. H. gibt eine Uebersicht über das »Gebiet der Chinologie«. Er bespricht: Chinin, Conchinin und Chinicin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$; Diconchinin: $C^{40}H^{46}N^4O^3$; Cinchonidin, Cinchonin und Cinchonicin: $C^{20}H^{24}N^2O$; Dicinchonin: $C^{40}H^{48}N^4O^2$; Homocinchonidin (Koch's Cinchonidin), Homocinchonin (wohl Skraup's [2]) Cinchonin) und Homocinchonicin: $C^{19}H^{22}N^2O$; Dihomocinchonin: $C^{38}H^{44}N^4O^2$; Chinamin, Conchinamin und Chinamidin: $C^{19}H^{24}N^2O^2$; Apochinamin, $C^{19}H^{22}N^2O$; Chinamicin $C^{19}H^{24}N^2O^2$; Protochinamicin $C^{17}H^{20}N^2O^2$; Paricin $C^{16}H^{18}N^2O$; Paytin $C^{21}H^{20}N^2O \cdot H^2O$; Paytamin; Cusconin $C^{23}H^{26}N^2O^4 \cdot 2H^2O$; Aricin $C^{23}H^{26}N^2O^4$; Cusconidin, Javanin. Bezüglich des Näheren sei auf die Abhandlung verwiesen.

Bestimmung der Alkaloïde in den Chinarinden. [E. Johanson [3])].

Zur Unterscheidung der Chinaalkaloïde. [R. Godeffroy [4])].

1) Berl. Ber. **10**, 2152.
2) Vgl. Skraup's Cinchonin!
3) Arch. Pharm. [3] **10**, 418.
4) Arch. Pharm. [3] **11**, 515.

Bestimmung der Alkaloïde der **Cinchonarinden** [J. C. Bernelot Moens [1])].

Krystallwasser des Chininsulfates. [Cowley [2])].

Phosphorescenz der Chininsalze. (Sulfat und Valerat). H. Landerer [3]).

Zur Geschichte des **Conchinins.** (O. Hesse [4])). Vergl. hiezu neben der alten Mittheilung De Vry's [5]) (1857) die Bemerkungen L. Pasteur's [6]) über Cinchonidin und Bouchardat's [7]) über das Chinidinsulfat der deutschen Fabrikanten.

Beitrag zur Kenntniss des von Henry und Delondre **Chinidin** genannten Alkaloïds. (O. Hesse [8]).)

Cinchonin hat nach Skraup [9]) die schon von Laurent gegebene Formel $C^{19}H^{22}N^2O$ [10]). Die in Alkohol leichter löslichen Antheile des käuflichen Cinchonins enthalten eine Base $C^{19}H^{24}N^2O$, die wahrscheinlich mit dem Hydrocinchonin von Caventon und Wilm und von Zorn identisch ist. Das Sulfat bildet dünne Prismen; Tartrat lange, feine Nadeln. — Bei Einwirkung von Chamaeleonlösung auf Cinchonin entsteht ausser den von Caventon und Wilm beschriebenen Reactionsproducten Ameisensäure; dagegen keine andere Fettsäure.

Cinchonidin im käuflichen Chininsulfat. (B. H. Paul [11]).)

Jodschwefels. Chinoïdin als Reagens zur qualitativen und quantitativen Best. des Chinins. (De Vrij [12]).)

O. Hesse [13]) fand in einer (Leverköhn'schen) **Cuscochinarinde** 1,71% Alkaloid und zwar 0,62% **Aricin,** 0,93% **Cusconin** und 0,16% amorphes Alkaloid. (Bouchardat und Winckler verwechselten Cinchonidin, Leverköhn und D. Howard Cusconin mit Aricin.) — Cusconin ist $C^{23}H^{26}N^2O^4$ und krystallisirt mit 2 Mol. H^2O in matten, weissen Blättchen. Das Aricin bildet weisse Prismen $C^{23}H^{26}N^2O^4$. — Bezüglich des Verhaltens der beiden und der Beschreibung der zahlreich dargestellten Salze sei auf die Abhandlung verwiesen.

Nach einer spätern Mittheilung O. Hesse's [14]) enthält die Rinde noch ein amorphes Alkaloid, das **Cusconidin.**

1) Monit. scient. [3] **7,** 101.
2) Pharm. Z. Russl. **16,** 426 nach Zeitschr: d. allg. österr. Apoth.-Ver.
3) Arch. Pharm. [3] **10,** 322.
4) Ann. Ch. **185,** 323. Monit. scient. [3] **7,** 504.
5) Monit. scient. [3] **7,** 498.
6) Monit. scient. [3] **7,** 500.
7) Monit. scient. [3] **7,** 502.
8) Berl. Ber. **10,** 2149.
9) Wien. Anz. 1877, 195.
10) vgl. Hesse's Homocinchonin pag. 519.
11) Analyst. 1877. Nr. 13, 7.
12) Nach The Pharm. Journ. and Transact. [3] Dec. 1875, p. 461. in Arch. Ph. [3] **10,** 72.
13) Ann. Ch. **185,** 296. Monit. scient. [3] **7,** 695. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 392.
14) Berl. Ber. **10,** 2162.

Aus einer Rinde von C. Calisaya var. javanica erhielt H. [1]) ein krystallisirtes Alkaloid, das **Javanin.** Ein anderes, flüssiges Alkaloid fand H. in einer jungen Calisayarinde aus Bolivien.

Weitere Alkaloïde.

Brucin krystallisirt nach Lüdecke [2]) in monoklinen Täfelchen.

Veratrin. (E. Schmidt und R. Köppen [3]).

Nach C. R. Alder Wright [4]) enthält **Aconitwurzel** (von Aconitum Napellus) neben Aconitin manchmal eine bedeutende Menge eines bittern Alkaloids, **Picraconitin.** Nach C. R. A. W. kommt dem Aconitin die Formel $C^{33}H^{43}NO^{12}$, dem Picraconitin, $C^{31}H^{45}NO^{10}$ zu.

Pereirorinde. (O. Hesse [5])). Diese Rinde (von Geissospermumarten) enthält mehrere Alkaloide, von denen eines, das **Geissospermin** in Aether schwer löslich ist. Kleine weisse Prismen: $C^{19}H^{24}N^2O^2 \cdot H^2O$. Leicht löslich in Alkohol, nahezu unlöslich in Wasser und Aether. In Säuren löslich, durch NH^3 und NaOH gefällt. Platindoppelsalz: $(C^{19}H^{24}N^2O^2 \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4$. Ein zweites Alkaloïd, das **Pereirin,** ist ein amorphes, grauweisses, in Aether leicht lösliches Pulver. Bezüglich der Reactionen vgl. die Abhandlung.

Extraction von **Caffeïn.** (P. Cazeneuve und O. Caillol [6])), Legrip und A. Petit [7]).

Extraction und Bestimmung des **Piperins** im Pfeffer. (P. Cazeneuve und O. Caillol [8])).

Ueber den wechselseitigen Antagonismus von **Muscarin** und **Atropin.** (J. L. Prevost [9])).

Die **Nicotinsäure** [10]) erhielt R. Laiblin bei Oxydation von **Nicotin** mit übermangans. Kalium. Die Säure hat die Zusammensetzung $C^6H^5NO^2$, liefert bei Destillation mit Kalk Pyridin und ist demnach Pyridincarbonsäure $C^5H^4N_COOH$. Platinsalz: $(C^6H^5NO^2 \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4 \cdot 2H^2O$, grosse, wohlausgebildete Krystalle. Salzs. Salz: $C^6H^5NO^2 \cdot HCl$. Grosse Prismen. Silbersalz, $C^6H^4AgNO^2$. Lange verfilzte Nadeln. Kalksalz: $(C^6H^4NO^2)^2Ca \cdot 2H^2O$. Grosse, messbare Krystalle.

Nachweis des **Colchicins** in gerichtlichen Fällen. (E. Dannenberg [11])).

1) Berl. Ber. **10,** 2162.
2) Berl. Ber. **10,** 838.
3) Ann. Ch. **185,** 224. Monit. scient. [3] **7,** 805. Arch. Pharm. [3] **10,** 511. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 396.
4) Ch. Soc. J. 1877; **1,** 143. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 392.
5) Berl. Ber. **10,** 2162.
6) Bull. soc. chim. **27,** 199.
7) Bull. soc. chim. **27,** 290.
8) Bull. soc. chim. **27,** 290.
9) Compt. rend. **85,** 630.
10) Huber, Ann. Ch. Ph. **141,** 271. Weidel, Ann. Ch. Ph. **165,** 328.
11) Arch. Pharm. [3] **10,** 97.

»Colchicin« im Bier. (E. Dannenberg[1]).

Chemische Untersuchung von Bier auf Herbstzeitlose (Dragendorff[2]).

Der grösseren Arbeit von Marquis[3]) über die **Alkaloïde des Delphinium staphisagria** entnehmen wir: Delphinin, $C^{22}H^{35}NO^6$, kann in sehr gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Staphisagrin, $C^{22}H^{33}NO^5$, ist ein vom Delphinin durchaus verschiedenes Alkaloid; es ist nur amorph erhalten worden. Neben diesen kommt ein drittes Alkaloïd vor, das Delphinoïdin, $C^{42}H^{68}N^2O^7$, amorph. Aus sehr frischem Samen wurde einige Male noch ein in warzigen Krystallen auftretendes viertes Alkaloïd erhalten, das Delphisin, $C^{27}H^{46}N^2O^4$.

Emetin. (J. Lefort und F. Wurtz[4]) Darstellung desselben aus Ipecacuanha. Krystallisirt in concentrisch gruppirten Nädelchen. Besitzt im Vacuum getrocknet, die Formel $C^{28}NH^{20}O^5$. Das Nitrat, in Alkohol leicht, in Wasser und Aether schwer löslich, ist $C^{28}NH^{20}O^5 \cdot NO^6H$.

Neutrale Verbindungen.

Oxydationsproducte der Aloïne studirte W. A. Tilden[5]). Aus Natal-Aloë erhaltene Nataloïn mit einer zehnprocentigen Lösung von Kalium-bichromat und Schwefelsäure behandelt, liefert nur Kohlensäure und Essigsäure, während Barbaloïn (von Barbadoe-Aloë) und Socaloïn (von Zanzibar-Aloë oder Socrotin) mit Chromsäure oxydirt eine bluthrothe Flüssigkeit liefert, aus welcher beim Erwärmen, unter Kohlensäureentwicklung, sich ein brauner Niederschlag abscheidet. In kaltem Alkohol wiederholt gereinigt, wurde er der Formel $C^{15}H^{10}O^6$ entsprechend zusammengesetzt gefunden. Wenn rein erscheint der Körper, für den T. den Namen Aloxanthin vorschlägt, in einem orangerothen Pulver, unvollkommen bei 260—265° schmelzend, theilweise dann in orangefarbigen Schuppen sublimirend. Aloxanthin ist nur wenig in Wasser, Schwefelkohlen-

1) Arch. Pharm. [3] **10**, 238. Vrgl. Tjadden Moddermann und Jahresber. f. r. Ch. 1876, 385.
2) Pharm. Z. Russl. **16**, 705.
3) Pharm. Z. Russl. **16**, 449; 481; 513.
4) Ann. chim. phys. [5] **12**, 277. Compt. rend. **84**, 1299. In den Formeln ist C = 6 u. O = 8; ebenso in den Formeln von Glénard, Jahresb. f. r. Ch. 1876, 394.
5) Ch. Soc. 1877, **2**, 264.

stoff oder in Chloroform löslich, leichter in Alkohol oder Aether, besser in Essigäther und in Eisessigsäure. Es bildet mit Alkalien eine kirschrothe Lösung. Mit Kali geschmolzen gibt es eine indigoblaue Masse, welche sich mit violetter Farbe in Wasser löst.

Mit Zinkstaub erhitzt liefert Aloxanthin eine beträchtliche Menge eines bei 203—205° schmelzenden Kohlenwasserstoffs, welcher sich als Methylanthracen herausstellte.

Die Formel $C^{15}H^{10}O^{6}$ würde sodann Aloxanthin als Methyltetroxyanthrachinon $C^{14}H^{3}(CH^{3})(OH)^{4}O^{2}$ erscheinen lassen.

Die Analyse eines Acetylderivats dieses Körpers, durch Kochen mit Essigsäure-Anhydrid erhalten, bestätigte diese Ansicht.

Das von Stenhouse 1856 im Dekamali Gummi, einem Producte von Gardenia lucida entdeckte **Gardenin** haben Stenhouse und C. Groves [1]) genauer untersucht. Es wird aus dem harzigen Gummi durch Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten scheidet sich dann fast alles Gardenin in langen, hellgelben Nadeln ab, welche mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und dann mit Petroleumäther abgewaschen werden. Es wurde dann noch mehrmals aus Benzol und Alkohol krystallisirt. Es bildet glänzende tiefgelbe Krystalle, $C^{5}H^{5}O^{2}$; Schmp. 163—164°. Mit Salpetersäure gekocht zersetzt es sich, ohne Bildung von Trinitrophenol. Die Lösung des Gardenins in seinem 30fachen Gewicht Eisessigsäure mit Salpetersäure von 1.45 Spec. Gew. in der Kälte gemischt ergab Gardeninsäure, in langen, carminfarbigen Nadeln, Schmp. 236°.

Betulin liefert nach E. Paternò und P. Spica [2]) bei Destillation mit Phosphorsäure-Anhydrid Oele, die von 140 bis über 300° sieden. Ein durch fortgesetztes Fractioniren und Behandeln mit Natrium erhaltener, constant bei 245—250° siedender Antheil hat die Formel $C^{11}H^{16}$ und ist vielleicht identisch mit den von Hausmann [3]) erhaltenen, öligen Körper, der bei 243° siedet und dem dieser die Formel $C^{36}H^{56}O$ gibt.

Bestandtheile der **Cotorinden**. [J. Jobst und O. Hesse [3])]. Neben Cotoïn, Schmp. 130°, ist in den betreffenden Rinden noch Cotonetin, $C^{20}H^{16}O^{5}$, enthalten. Zarte weisse Blättern vom Schmp. 74°, leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, schwieriger in heissem Wasser. Conc. $SO^{4}H^{2}$ löst es gelb, $NO^{3}H$ blutroth. In alkoh. Lösung erzeugt $Fe^{2}Cl^{6}$ braunrothe Färbung bis schwarzen Niederschlag.

Neben dem Paracotoïn finden sich in den anderen Rinden noch Leucotin, Oxyleucotin und Hydrocotoïn. Paraco-

1) Ch. Soc. J. 1877, **1**, 551.
2) Gaz. ch. it. **7**, 508.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1876 397. Pag. 398 Z. 15 v. o. lies »öliger« st. »flockiger« und »$C^{36}H^{56}O$« st. »$C^{36}H^{40}O$.«
4) Berl. Ber. **10**, 249. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 398.

toïn, $C^{19}H^{12}O^{6}$, bildet gelbe bis farblose Blättchen, leicht löslich in Chloroform, Aether und kochendem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol, Benzin, Petroleumäther und kochendem Wasser. Neutral, geschmacklos. Löst sich in conc. $SO^{4}H^{2}$ gelb, in $NO^{3}H$ ebenfalls gelb. $Fe^{2}Cl^{6}$ gibt keine Reaction. Schmilzt bei 152°; sublimirt bei höherer Temperatur. Barytwasser verwandelt es in Paracotoïnsäure, $C^{19}H^{14}O^{7}$; amorph, gelb (wie Chromgelb), in Aether und Alkohol leicht, fast nicht in heissem Benzin löslich. Entsteht auch bei Einwirkung von Kalilauge, aber neben Paracumarhydrin, $C^{9}H^{8}O^{3}$. Dieses, mit den Wasserdämpfen flüchtig, bildet zarte, weisse, bei 85° schmelzende Blättchen, in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser wenig löslich. Geht beim Erhitzen mit Wasser (oder Chlorzink) in Paracumarin über. Dieses der Paraoxybenzoësäure entsprechend, bildet weisse blättrige Krystalle von äusserst angenehmem Geruch; Schmp. 81—82°.

Oxyleucotin, $C^{21}H^{20}O^{7}$; Dicke, weisse Prismen, vierseitig mit schräger Abstumpfung, Schmp. 133°. Löst sich leicht in heissem Alkohol, in Chloroform und Aether, wenig in Alkohol, gar nicht in kaltem Wasser und in Alkalien. Geschmacklos, neutral. Conc. $SO^{4}H^{2}$ löst es mit dunkelgelber Farbe, $NO^{3}H$ blaugrün unter Hinterlassung eines Harzes. — Leucotin, $C^{21}H^{20}O^{6}$, gleicht dem vorigen bez. des Verhaltens zu $SO^{4}H^{2}$ und $NO^{3}H$, löst sich dagegen sehr leicht in Alkohol, Benzin und Aether; bildet leichte, weisse Prismen vom Schmp. 97°. — Hydrocotoïn, $C^{22}H^{20}O^{6}$, blassgelbe Prismen oder zarte weisse Nadeln vom Schmp. 98°; in Alkohol und kochendem Wasser löslich. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe und wird durch Säuren, selbst durch CO^{2}, gefällt. Conc. $SO^{4}H^{2}$ löst es gelb, $NO^{3}H$ purpurroth; beim Verdünnen letzterer Lösung mit Wasser scheidet sich ein purpurrother Niederschlag ab. — Entwickelt beim Erhitzen mit Braunstein und $SO^{4}H^{2}$ und beim Verbrennen des Bleisalzes Geruch nach Hyacinthen.

Für das **Cubebin** gibt H. Weidel[1]), übereinstimmend mit Soubeiran und Capitaine, die Formel $C^{10}H^{10}O^{3}$. Es ist krystallwasserfrei, krystallisirt in Nadeln, löst sich am leichtesten in Alkohol, Benzol und Chloroform, schmilzt bei 125° und wird von $SO^{4}H^{2}$ mit prächtig purpurvioletter Farbe gelöst. Reducirt in alkalischer Lösung weder Kupfer- noch Silberlösung. — Acetyl- und Benzoylchlorid lieferten keine charakteristische Verbindung, ebensowenig Jodäthyl. Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure. — Salpetrige Säure führt in Nitrocubebin, $C^{10}H^{9}(NO^{2})O^{3}$, über. Lichtgelbe, feine Nadeln, in Chloroform und Alkohol löslich. Färben

1) Wien. Ber. **74**, II, 377.

sich beim Erwärmen dunkler, schmelzen und verbrennen. Löst sich in Kalilauge purpurviolett. Die Reduction der Nitroverbindung mit Sn und HCl lieferte harzige Massen. — Bei Einwirkung von Brom auf Cubebin (in Chloroform) entsteht das Product $C^{10}H^7Br^3O^2$. In allen Lösungsmitteln unlöslich, krystallisirt es aus Xylol als ein weisses kreidiges Krystallpulver, das sich beim Erhitzen zersetzt. — Beim Schmelzen mit KOH liefert das Cubebin: Kohlensäure, Essigsäure und Protocatechusäure. Silberoxyd führt in Oxalsäure über. Jodwasserstoff führt in ein lichtrothes Harz über; Chlorwasserstoff verkohlt unter Bildung von Methylchlorid.

Picrorocellin. (J. Stenhouse und C. E. Groves[1])). Dieser bittere Stoff ist in einer Varietät von Roccella fuciformis (wahrscheinlich von der Westküste Afrikas) enthalten. — Die Flechte wurde zuerst durch Kalk und Wasser von Erythrin befreit und aus dem Rückstand das P. mit Alkohol gewonnen und weiter gereinigt. Es geht neben P. noch Chlorophyll etc., sowie eine weitere krystallinische Substanz — Nadeln — in Lösung. Das Picrorocellin, $C^{27}H^{29}N^3O^5$, krystallisirt in langen, glänzenden Prismen, mässig löslich in kochendem Weingeist, wenig in Aether und Benzin, unlöslich in Wasser, Petroleum und Schwefelkohlenstoff. Schmilzt bei 192° bis 194°; zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. Bei Destillation mit $K^2Cr^2O^7$ und SO^4H^2 entsteht ein nach Benzaldehyd riechendes Oel, sowie etwas Benzoësäure. — Bei trockener Destillation liefert das P. neben H^2O und NH^3 ein braunes Oel, das bei längerem Stehen Krystalle absetzt, die aus Weingeist in farblosen Blättern erhalten wurden. — Beim Erhitzen auf 220° entsteht aus P. das Xanthorocellin, $C^{21}H^{17}N^2O^2$, welches auch bei Behandlung derselben mit Säuren (am besten mit Eisessig und etwas Salzsäure) erhalten wird. Zarte gelbe Nadeln vom Schmp. 183°, unlöslich in Wasser, Petroleum, nur wenig löslich in heissem Schwefelkohlenstoff oder in Aether, mässig in heissem Benzol und leicht löslich in kochendem Weingeist. Ueber das Verhalten zu NaOH, SO^4H^2 und NO^3H s. d. Abhandlung. Durch letztere entsteht eine Substanz vom Schmp. 275° (weisse, hexagonale Platten), Benzaldehyd und eine Subst. von hohem Schmp., wahrscheinlich eine Nitrosäure. — Bei Einw. von Natronlauge auf Picrorocellin entsteht neben einem flüchtigen Körper und NH^3 eine Verbindung $C^{24}H^{25}N^2O^3$ vom Schmp. 154°. Farblose Prismen. Fast unlöslich in Petroleum, nur sehr wenig löslich in Aether, mässig in kochendem Benzin. Schmilzt beim Erhitzen und liefert Xanthorocellin. Durch NO^3H wird sie oxydirt unter Bildung

---

1) Ann. Ch. **185**, 14. R. Soc. Proc. 1876, Nr. 171.

von Benzaldehyd; ebenso durch Chromsäuremischung. Löst sich in conc. SO^4H^2 beim Erwärmen und durch Wasser wird dann Xanthorocellin niedergeschlagen.

Pikrotoxin. E. Paternò und A. Oglialoro [1]) haben ihre Untersuchungen [2]) fortgesetzt. — Bei Einw. von Brom auf in Aether vertheiltes Pikrotoxin entsteht ein gelbliches Pulver, das in heissem Alkohol sich löst. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt (in Prismen) Brompikrotoxid $C^{15}H^{15}BrO^6$, in heissem Wasser fast unlöslich, bei 240° ohne zu schmelzen sich zersetzend. (Dem Pikrotoxid geben P. und O. jetzt die Formel $C^{15}H^{16}O^6$). In Alkohol bleibt ein zweiter Körper, das Pikrotoxidhydrat, $C^{15}H^{18}O^7$, gelöst. Dieses ist in Chloroform und heissem Wasser löslich, krystallisirt in langen, feinen Nadeln, die bei 246—248° unter Zersetzung schmelzen, und verhält sich wie eine schwache Säure. Das Pikrotoxidhydrat gibt mit Acetylchlorid ein Diacetylderivat $C^{15}H^{16}(C^2H^3O)^2O^7$. Krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden Blättchen, Schmp. 202°. — Die bei Bereitung des Pikrotoxids bei Einw. von HCl in Aether gelöst bleibende Substanz scheint auch Pikrotoxidhydrat zu sein. — Bei Einw. von Brom auf wässrige Pikrotoxinlösung findet dieselbe Einwirkung statt.

Farbstoffe.

Chrysin. (J. Piccard [3])). Tectochrysin ist Methylchrysin; entsteht aus Chrysin durch Methylirung. — Aethylchrysin: Seideglänzende Nadeln oder dicke Krystalle; Schmp. 146°. (Gährungs-)Amylchrysin, $C^{15}H^9(C^5H^{11})O^4$; dünne Nadeln vom Schmp. 125°. Dibromamylchrysin $C^{15}H^7Br^2(C^5H^{11})O^4$, Nadeln. — Benzylchrysin liess sich nicht rein erhalten. — Die substituirten Chrysine sind in Alkohol wenig, in C^6H^6 und CS^2 leicht, in $CHCl^3$ ausserordentlich leicht löslich. Sie werden von Alkalien nicht gelöst und nur sehr langsam angegriffen.

Einwirkung des Jods auf **Carminsäure** und **Hämatin** (des Campecheholzes). Frebault [4]).

Lackmusfarbstoff. (V. Wartha [5])).

---

1) Gaz. ch. it. **7**, 193.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 399.
3) Berl. Ber. **10**, 176. Vgl. Jahrssb. f. r. Ch. 1873. 426; 1874, 511.
4) Arch. Pharm. [3] **10**, 568 nach Répert. d. Pharm. Mai 1876, 134.
5) Monit. scient. [3] **7**, 655, vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 401.

Chlorophyll ist nach F. Fremy [1]) ein Gemenge von Phylloxanthin und dem Kaliumsalz der Phyllocyansäure.

Farbenwechsel des Chlorophylls; Uebergang der grünen Farbe in Blau und Roth oder Orange. (A. Trécul [2])).

Ein krystallinisches **Erythrophyll**, einen Begleiter des Chlorophylls beschreibt Ch. Bougarel [3]).

Studien über den **Weinfarbstoff** und über **Weinfärbung**. [V. Griessmayer [4])].

Untersuchung einiger künstlichen **Weinfarben**. [W. Stein [5])].

Untersuchungen über **Weinfälschung**. [H. W. Vogel [6])].

Gautier's **Tannin-** und **Farbstoff**bestimmung im **Wein**. [V. Griessmayer [7])].

Coleïn, den Farbstoff der Blätter und Stengel von Coleus Verschaffeltii hat A. H. Church [8]) untersucht. Er bespricht in einer längeren Abhandlung die Reactionen des Körpers, sein Absorptionsspectrum etc.

Nach F. v. Hohnel [9]) rührt die Violetfärbung gewisser Pflanzenmembranen mit Salzsäure von einem in Wasser und Alkohol löslichen farblosen Körper her, **Xylophilin** genannt, der bei mehr als 60 % der holzigen und etwa 30 % der krautigen Pflanzen vorkommt und nur in Zellinhalten auftritt. Aehnlich wie Salzsäure wirken andere verdünnte Säuren.

Die auf frischen Schnittflächen eintretende **Blaufärbung** von **Boletus luridus L** soll nach Phipson auf Bildung von Anilinfarbstoffen beruhen. G. Cugini [10]) hat nun dargethan, dass die Reactionen des Saftes gegen die Gegenwart von Anilin resp. Anilinfarbstoffen sprechen.

Harze, Balsame, ätherische Oele.

Practische Notizen über das **Drehungsvermögen ätherischer Oele**. [F. A. Flückiger [11])].

Ueber die Bestandtheile der **Eucalyptusblätter** berichtet A.

1) Compt. rend. **84**, 983.
2) Compt. rend. **84**, 989.
3) Bull. soc. chim. **27**, 442.
4) Dingl. pol. J. **223**, 531. C.B. 1877, 366; 381.
5) Dingl. pol. J. **224**, 329.
6) Dingl. pol. J. **225**, 596.
7) Dingl. pol. J. **225**, 91.
8) Ch. Soc. J. 1877, **1**, 253. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1776, 401.
9) Wien. Anz. 1877, 225.
10) Gaz. ch. it. **7**, 209.
11) Arch. Pharm. [3] **10**, 193.

Poehl[1]). — Alkoloïde sind nicht vorhanden. Das Eucalyptol siedet (im CO^2-Strom) bei 170—171°. Spec. Gew. 0,9173 bei 15° Optisch activ; für gelbes Licht + 9°,96. Es bildet beim Verharzen ein Produkt, welches links drehend ist; nach Fractionirung des auf gewöhnlichem Wege dargestellten Oeles blieb als Rückstand in der Retorte ein Harz von der Drehung — 3°,43. Das Eucalyptol dreht also um so mehr nach links, je mehr es verharzt ist. — Den wohlthuenden Einfluss der Eucalyptusblätter auf das Klima schreibt P der Ozonification der Luft zu.

Bei der Verarbeitung grösserer Mengen **Gurjunbalsam** im Laboratorium des Hauses Gehe & Cie. in Dresden wurden aus dem Destillationsrückstande Krystallkrusten erhalten, welche nach einiger Reinigung nur noch schwach gelblich gefärbt waren und als Copaivasäure bezeichnet wurden. Aus dieser angeblichen Copaivasäure gelingt es bei Winterkälte, gute farblose und durchsichtige Krystalle zu erhalten, wenn man die Krystallkrusten in 12 Thln. warmem Ligroïn löst und dann erkalten lässt. Dieses so von F. A. Flückiger[2]) gereinigte Gurjunharz beginnt bei 126° ohne Gewichtsverlust zu schmelzen (Gurjunsäure schmilzt bei 220°, Werner, Liebig's Jahresber. 1862, 461); etwas grössere Mengen schmelzen erst bei 130°. In offener Platinschale liessen sich kleine Quantitäten ohne Rückstand verflüchtigen. Die weingeistige Lösung ist neutral und lässt sich die Substanz in keiner Weise mit Basen verbinden. Die gesättigte Ligroïnlösung bewirkt keine Ablenkung der Polarisationsebene. Von schmelzendem Kali wird es nicht angegriffen, noch gibt es weder eine Acetverbindung noch ein Nitroderivat. Die Analysen führen zur Formel $C^{28}H^{46}O^2$.

Harze und Harzsäuren; Destillation über Zinkstaub. [G. Ciamician[3])]. — **Abietinsäure** lieferte: Toluol, Metaäthylmethylbenzol, Naphtalin, Methylnaphtalin, $C^{11}H^{10}$ [Flüssigkeit vom Sdp. 230—232°. Gibt bei Oxydation Isonaphtoësäure. Pikrinsäureverbindung: orangelbe Nadeln $C^{11}H^{10} \cdot C^6H^3(NO^2)^3O$ vom Schmp. 116—117°[4])] und Methylanthracen $C^{15}H^{12}$, [Blättchen vom Schmp. 190°. Pikrinsäureverbindung: rothe Nadeln. Gibt bei Oxydation Anthrachinoncarbonsäure; Schmp. 178—280°; leichtgelbe Nadeln]. **Colophonium** lieferte dieselben Produkte. — **Benzoëharz** lieferte: Toluol, Orthoxylol, Naphtalin und Methylnaphtalin.

---

1) Pharm. Z. Russl. **16**, 577. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1874, 519.
2) Groth's Zeitschr. **1**, 389.
3) Wien. Ber. **76**, II.; Berl. Ber. **11**, 269.
4) Vgl. Fittig und Remsen, Ann. Ch. Ph. **155**, 112.

Der **Ixolyt**, ein fossiles Harz, liefert nach H. Weidel [1]) beim Schmelzen mit Aetzkali neben Essigsäure Brenzkatechin.

Aus **Quassiaholz** erhielten G. Goldschmiedt und H. Weidel [2]) keinen krystallisirten Bitterstoff, Winkler's Quassiin, sondern nur ein lichtgelbes Harz. Dieses gibt beim Schmelzen mit Aetzkali: Protocatechusäure und Essigsäure.

Extraction des **Scammoniumharzes.** E. Perret [3]).

Sonstige Pflanzenstoffe.

Wirkung des Wasserstoffhyperoxydes auf **fette Oele.** [S. Colmé [4])].

Gelbfärbung der **Oele** durch **Bleiweiss** beruht nach S. Weil und F. Jean [5]) auf der Gegenwart von überschüssigem Bleioxyd.

Die **Eiweisskörper der Pflanzensamen.** [H. Ritthausen [6])].

Den Proteïngehalt vegetabilischer Substanzen ermittelten J. A. Wanklyn und W. J. Cooper [7]) durch Menge von Ammoniak, welche dieselben mit sehr verdünnter Kalilauge und Kaliumpermanganat entwickeln. In eine Literflasche bringt man 1 Gr. Substanz, 20 CC. $^1/_{10}$ Normalkalilauge und H^2O bis zur Marke. In einer Retorte werden 300 bis 500 CC gutes Trinkwasser mit 50 CC einer Lösung von 10 Ggr. KOH und 0,4 Gr. $KMnO^4$ so lange gekocht bis kein NH^3 mehr entweicht; hierauf werden 10 oder 20 CC obiger Lösung zugesetzt und so lange destillirt als noch NH^3 übergeht, welches mit Hülfe des Nessler'schen Reagenzes bestimmt wird. In 16 Sorten Mehl fanden die Vrff. zwischen 1,00 und 1,13 % NH^3, in Erbensenmehl 2,30; Reiss 0,62; Mais 1,03; Hafer 1,00; Gerste 1,10; Malz 0,50; Roggen 1,45 und Arrowroot 0,08 %. Daraus berechnen Vrff. den Proteïngehalt des Mehles zu 10,0 bis 11,3 %, den des Erbsenmehls zu 23 %.

Die Gruppe der **Pectinkörper.** [E. Reichardt [8])].

Untersuchungen über die **bittere Mandeln (Amygdalin und Emulsin.)** [Portes [9])].

1) Wien. Ber. **74,** II, 387.
2) Wien. Ber. **74,** II, 389.
3) Bull. soc. chim. **28,** 522.
4) Arch. Pharm. [3] **11,** 181. Bull. soc. chim. **26,** 235. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 156.
5) Bull. soc. chim. **28,** 5. Monit. scient. [3] **7,** 766.
6) C.Bl. 1877; 567; 586 aus Pflüger's Archiv.
7) Phil. Mag [5] **3,** 382.
8) Arch. Pharm. [3] **10,** 116.
9) Compt. rend. **85,** 81.

Studien über die **Mistel**, Viscum album Linn. [H. Grandeau und A. Bouton[1])].

Nach Analysen von C. Reischauer[2]) hat das **Juglon (Nucin)** die Formel $C^{18}H^{12}O^{5}$.

Die antifebrile Wirksamkeit der **Olivenrinde** schreibt Thibon[3]) einem Oliverin zu.

Aus **Strophantus hyspidus**, einer Apocynee (»innée, onaye, gombi, poison de Pahouins«) haben E. Hardy und N. Gallois[4]) 2 krystallinische Stoffe isolirt, das Strophantin und das Ineïn.

Einer ausführlichen Arbeit von Dragendorff und Podwissotzky[5]) über die wirksamen und einigen andere Bestandtheile des **Mutterkorns** entnehmen wir Folgendes: Die vorzugsweise wirksamen Substanzen sind die Sclerotinsäure, welche zu 3—4 %, und das Scleromucin, welches zu 2—3 % vorkommt. Auch die Farbstoffe Sclererythrin, Sclerojodin und deren Zersetzungsproducte, desgl. die reichlich vorhandenen Kalisalze nehmen an der Wirkung theil. Ausser diesen Farbstoffen lässt sich noch ein gelber Farbstoff Scleroxanthin, resp. das Anhydrid derselben, Sclerokrystallin, isoliren. Alle diese Verbindungen sind im Mutterkorn an anorganische Basen gebunden. Ergotin, Ecbolin und Ergotinin scheinen Gemenge zu sein, welche alle ein und dasselbe Alkaloïd enthalten dürften und letzteres ist auf Frösche von keiner oder doch sehr geringer Wirkung.

Tanret[6]) macht hiegegen Einwendungen, besonders in Betreff seines Ergotinin's.

In einer weiteren Abhandlung zeigt Dragendorff[7]), dass dem früher dargestellten Sclererythrin noch eine bitterschmeckende alkaloïdische Substanz, das Picrosclerotin, und eine gelbbraune Säure, die Fuscosclerotinsäure, beigemengt war.

Capsaïcin. Nach J. C. Tresh[8]) ist Buchheim's Capsicol ein Gemenge, aus welchem das Capsaïcin, der wirksame Bestandtheil der Capsicum-Früchte, des spanischen Pfeffers, isolirt werden kann. Krystallinisch, von äusserst stechenden Geschmack, unzersetzt flüchtig.

---

1) Compt. rend. **84**, 129; 500.
2) Berl. Ber. **10**, 1542. Mitgetheilt von V. Griessmayer.
3) Pharm. Z. Russl. **16**, 587.
4) Bull. soc. chim. **27**, 247.
5) Pharm. Z. Russl. **16**, 129; 162 nach Archiv f. exp. Path. u. Pharmacol.
6) Pharm. Z. Russl. **16**, 637. C.B. 1877, 710 nach J. Pharm. Chim. (4) **26**, 320. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 396.
7) Pharm. Z. Russl. **16**, 609 nach Arch. f. exp. Path. u. Ph.
8) C.Bl. 1877, 68 aus Pharm. J. and Transact.; Pharm.Centralhalle 17, 427.

Angolaholz (von Baphia nitida), Bestandtheile. [T. Anderson[1])].

Milchsaft von Cynanchum acutum L. [A. Butlerow[2])].

Ueber einen bemerkenswerthen Fall der Reduction von Salpetersäure und Oxydation der Essigsäure bei gleichzeitiger Bildung von Alkohol unter dem Einflusse von **Fermanten** wurde schon berichtet. [J. Béchamp[3])].

C. Kosmann[4]) beschreibt ein neues **lösliches Ferment**, welches Er in einer grossen Anzahl von Pflanzen aufgefunden hat. Dasselbe ivertirt den Rohrzucker, zersetzt Stärke oder Amylum in Dextrin und Glycose, Salicin in Saligenin und Glycose. Bei Gelegenheit dieser Mittheilung schildert C. K. einige Versuche, welche ergeben haben, dass Amylum oder Stärke in Berührung mit Wasser, einem kupfernen Cylinder und einigen Eisenplatten bei 22° in Dextrin und Glycose übergeht, während sich das Eisen stark oxydirt. Das gleiche Resultat erhielt K., als er nur Eisen in einen dünnen Stärkekleister legte, nur hatte sich bei diesem Versuche nach 24 Tagen auch Buttersäure gebildet. Ebenso wurde Salicin in Gegenwart von sich oxydirenden Eisen zersetzt in Saligenin und Glycose.

Thierstoffe.

Dem **Cantharidin** gibt F. Piccard[5]) auf Grund von Dampfdichtebestimmungen die Formel $C^{10}H^{12}O^4$. Es erweicht bei 210°, schmilzt bei 218°. Durch Jodwasserstoffsäure wird es in einen neuen, isomeren Körper, die **Cantharsäure,** übergeführt. Die Cantharsäure $C^{10}H^{12}O^4$ schmilzt bei 278°, ist löslich in Wasser, unlöslich in Benzol, ausserordentlich leicht löslich in Alkohol, in Aether schwer löslich. Die Lösung in Glycerin zeigt, auf die Haut gebracht, keine blasenziehende Wirkung. Sie krystallisirt wasserfrei und schmilzt unzersetzt; bei der Temperatur des siedenden Schwefels wird sie zersetzt unter Verflüchtigung einer aromatischen Substanz. Sie besitzt stark sauren Character und treibt Kohlensäure aus. Die Salze der Alkalien sind leicht löslich in Wasser; sie entsprechen der Formel $C^{10}H^{11}O^4M$. Auch das Bariumsalz (von analoger Zusammensetzung) ist löslich. Das Bleisalz $(C^{10}H^{11}O^4)^2Pb+aq$ bildet lange Nadeln, in heissem Wasser löslich.

1) Ch, Soc. J. 1876, **2,** 582. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. f. 1876, 400. Dort ist zu lesen »Baphiin« und »Baphinitin.«

2) Mel. ph. ch. **9,** 379; Jahresb. f. r. Ch. 1876, 398.

3) Ann. chim. phys. [5] **10,** 278; s. Jahresber. f. r. Ch. 1876. 410.

4) Bull. soc. chim. **27,** 251.

5) Arch. sc. ph. nat. **60,** 295. Berl. Ber. **10,** 1504.

Umwandlung des Cantharidin's in den Cantharиden. (R. Wolff[1]).

Equinsäure. (J. Duval[2]).

Unter den Producten der Zersetzung des **Albumins** mittelst Bariumhydroxyd[3]) hat P. Schützenberger[4]) eine neue Verbindung aufgefunden, das **Tyroleucin**, $C^7H^{11}NO^2$. Kreideweisse, matte Krystallkugeln; löslich in Wasser (16°) zu 5,3 auf 100, leichter löslich in der Wärme, sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. Beginnt bei 245—250° zu schmelzen und zersetzt sich dabei. Man erhält in der Vorlage H^2O und das Carbonat einer Base. — Platinsalz: $(C^8H^{11}N \cdot HCl)^2PtCl^4$; ferner ein Sublimat von Butalanin und es hinterbleibt ein in Alkohol löslicher Rückstand C^7H^9NO. — Das Leuceïn $C^6H^{11}NO^2$ scheint eine Verbindung von 1 Mol Tyroleucin und 1 Mol. Butalanin zu sein.

Einer Abhandlung von O. Loew[5]) über die Einwirkung von **Cyan auf Albumin** entnehmen wir das Endresultat: Cyan wird direct von Albumin aufgenommen unter gleichzeitiger Bindung von Wasser. Die Additionsproducte (»Cyanalbumine«) verlieren bei Einwirkung von Alkalien einen Theil des Cyan's und das Wasser wieder, wobei stickstoffreiche eigenthümliche Körper entstehen, »Cyalbidin«. Eine Atomgruppe von geringem Moleculargewicht löst sich von Albumin los, indem sie eine relativ bedeutende Menge von Cyan und Wasser aufnimmt (»Oxamoïdin«). — Bei Einwirkung überschüssigen Cyan's entstand neben CNH noch Harnstoff und Azulminsäure. Das Oxamoïdin ist eine Verbindung von Oxamid mit einem zweiten stickstoffhaltigen Körper.

Quantitative **Albuminbestimmung** im Harn. (A. Bornhardt[6]).

Nachweis des **Paralbumin's.** (Huppert[7]).

Verdauung des **Albumin's.** (Ph. van Tieghem[8]).

Reaction animalischer und vegetabilischer **Albuminoïde.** (Th. Weyl[9]).

Unter den **Zersetzungsproducten des Leims** (beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure) fand C. Gaethgen's[10]) Asparagin-

---

1) Arch. Pharm. [3] **10,** 22

2) Arch. Pharm. [3] **10,** 566. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 409.

3) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1874, 524; 1875; 407; 1876, 408.

4) Compt. rend. **84,** 124.

5) J. pr. Ch. **16,** 60.

6) Z. anal. Ch. **16,** 124 nach C.B. f. d. med. Wiss. 1876, 461.

7) Z. anal. Ch. **16,** 248 nach C.B. f. d. med. Wiss. 1876, 765.

8) Compt. rend. **84,** 578.

9) Pflügers Arch. **12,** 635. Ch. Soc. J. 1876, **2,** 644.

10) Z. phys. Ch. **1,** 299.

säure. (Das Kupfersalz zersetzt sich zuweilen schon bei 130°) und eine krystallinische Substanz $C^{11}H^{23}N^{3}O^{6}$ (vielleicht eine Verbindung von Amidosäuren $C^{3}H^{7}NO^{2}$, $C^{4}H^{9}NO^{2}$ und $C^{4}H^{7}NO^{2}$).

Coagulation des **Fibrin's.** (A. Schmidt [1]).

Pankreatin. Darstellung und Verhalten zu angesäuertem Pepsin. (Scheffer [2]). Darstellung. (Defresne [3]).

Zersetzung von **Gelatine und Eiweiss** durch die geformten Pankreasfermente bei Luftausschuss. (J. Jeanneret [4]).

Neue Methode der **Caseïn-** und **Fettbestimmung** in der **Milch.** (J. Lehmann [5]).

Chemische Natur des **Peptons** und Verhältniss zum Eiweiss. (R. Herth [6]).

Chemische Untersuchungen über das **Gehirn.** (Gobley [7]).

Die (aus saurer Lösung) flüchtigen Bestandtheile der menschlichen **Fäces** bestehen nach L. Brieger [8]) aus Essigsäure, normaler und Isobuttersäure, Phenol, Indol und Skatol. Letzteres bildet weisse, dem Indol ähnlichen Blättchen von fäcalem Geruch. Schmp. 93—95°. In Wasser etwas schwerer löslich als Indol; wird von Chlorwasser nicht gefärbt; die wässerige Lösung gibt mit $NO^{3}H$ nur weisse Trübung. Wird bei längerem Kochen mit $NO^{3}H$ zersetzt. Gibt beim Kochen mit $AgNO^{3}$lösung keine Farbenänderung.

Zur Kenntniss der **Fäulniss**processe. M. Nencki [9]). Bemerkungen zur vorigen Abhandlung. — Mittheilungen aus einer Untersuchung von Nadina Sieber über Roqueforter Käse.

Physikalische Constitution der **Blutkörperchen.** (A. Béchamp [10]).

Untersuchungen über den **Blutfarbstoff** und seine Derivate. (A. Jäderholm [11]).

Mittheilungen über die Eigenschaften des Blutfarbstoffes. (F. Hoppe-Seyler [12]).

Verhalten von **Hämatin (Hämatosin)** zu hydroschwefligs. Natrium. P. Cazeneuve [13]).

Hämatin ist nach P. Cazeneuve [14]) $C^{68}H^{70}N^{8}Fe^{2}O^{10}$, wie auch Hoppe-Seyler fand; die Bariumverbindung soll $C^{68}H^{68}N^{8}Fe^{2}O^{10}Ba$

1) Compt. renp. **84,** 78; 112.
2) Aus The Pharm. Journ. and. Transact. [3] April 1876. 844 in Arch. Pharm. [3] **10,** 566.
3) ibid. aus Gaz. hebdom. 1875, 41.
4) J. pr. Ch. **15,** 353.
5) Ann. Ch. **189,** 358.
6) Z. phys. Ch. **1,** 277.
7) Arch. Pharm. [3] **10,** 445. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 404.
8) Berl. Ber. **10,** 1027.
9) Berl. Ber. **10,** 1032.
10) Compt. rend. **85,** 712.
11) Z. f. Biol. **13,** 193.
12) Z. phys. Ch. **1,** 121.
13) Compt. rend. **84**, 452. Bull. soc. chim. **27,** 258.
14) Bull. soc. chim. **27,** 485.

sein. C. bespricht auch die Einw. von Alkalien und von Salzsäure.

Ueber die Quantität Sauerstoff, welche 1 Gramm **Hämoglobin** zu binden vermag. (G. Hüfner[1]).

Neue Reagentien auf **Gallenfarbstoffe.** (W. G. Smith[2]).

Pigmentum Nigrum, den schwarzen Farbstoff der Haare und Federn erhielten W. R. Hodgkinson und H. C. Sorby[3]) durch Behandeln von Rabenfedern mit warmer verdünnter Schwefelsäure, worin dieselben sich mit Zurücklassung einer schwarzen amorphen Substanz zu einer rothen Flüssigkeit lösen. Die Zusammensetzung des Körpers ist mit derjenigen des Eiweisses identisch.

Farbe der lebenden Netzhaut: Das Sehroth. (F. Boll[4]). Lässt man einen im Dunklen aufbewahrten Frosch durch einen Gehülfen köpfen und präparirt mit möglichst geringem Zeitverlust einen Augapfel, halbirt ihn mit einer Scheere und zieht mit einer feinen Pincette die Retina von dem dunklen Grunde des retinalen Pigmentes und der Chorioïdea ab, so erscheint sie im ersten Augenblicke intensiv roth gefärbt. Die Farbe verblasst sehr rasch. — Diese Eigenfarbe der Netzhaut wird während des Lebens beständig durch das in das Auge fallende Licht verzehrt; in der Dunkelheit stellt sich diese rothe Farbe wieder her. — Folgen Beobachtungen über den Einfluss verschieden gefärbten Lichtes etc. Weitere Abhandlungen liegen vor von W. Kühne[5]).

Der wirksame Bestandtheil des **Giftes der Bullenschlange** (Cobra de Capello; Naja tripudians und monocellata) ist nach A. Wynter Blyth[6]) eine Säure, die krystallinische Cobrasäure.

Prüfung des **Bienenwachses** auf Harz. E. Schmidt[7]).

A. und G. de Negri[8]) haben den **blauen Farbstoff** der **Velella limbosa,** der Segelqualle, untersucht. Es ist verschieden von dem der Purpurschnecke und der Aplysien.

Das **Leuchten** von **Noctiluca miliaris** bespricht Br. Radziszewsky[9]).

Auf Abhandlungen von Ch. Richet[10]) über die **Säure des Magensaftes** kann nur verwiesen werden.

---

1) Z. phys. Ch. **1**, 317.
2) C.Bl. 1877, 299 aus Dubl. J. of med. sc. 548. Med. C.B. **15**, 269. Z. anal. Ch. **16**, 478.
3) Ch. Soc. J. 1877, **1**, 427.
4) Berl. Monatsber. 1876, 783; 1877, 2; 72. Ann. chim. phys. [**5**] **11**, 106.
5) Unters. aus dem physiol. Inst. d. Univ. Heidelberg. Bd. **1**, Heft 1, 2, 3. (Vgl. auch Naturforscher 1877, 73, 146, 168). Ann. chim. phys. [5] **11**, 111.
6) Analyst 1877, Nr. 12, 204.
7) Berl. Ber. **10**, 837.
8) Gaz. ch. it. **7**, 219. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 346.
9) Berl. Ber. **10**, 322.
10) Compt. rend. **84**, 450; 1514; **85**, 155.

Theoretische und physikalische Chemie.

Theoretisch-chemische und chemisch-physikalische Untersuchungen.

Im Anschluss an seine Abhandlung **„On Chemical Notation“** [1]) hat M. M. Pattison Muir nun eine Abhandlung veröffentlicht **„On Chemical Classification“** [2]).

Auf eine Abhandlung von A. Ditte [3]) über die **Constitution der Materie** kann nur verwiesen werden, ebenso auf eine Reihe von Abhandlungen Chevreuls [4]) über denselben Gegenstand.

L. Boltzmann [5]) kommt bei einer Untersuchung über die **Natur des Gasmolecüle** zum Schluss: »Das gesammte Aggregat, welches ein einzelnes Gasmolecül bildet und welches sowohl aus ponderablen Atomen als auch aus etwa damit verbundenen Aetheratomen bestehen kann, verhält sich wahrscheinlich bei seiner progressiven Bewegung und bei dem Zusammenstosse mit andern Molecülen nahezu wie ein fester Körper. Das Licht, welches die Molecüle ausstrahlen, hat wahrscheinlich seinen Grund in Erzitterungen, die den Moment des Zusammenstosses begleiten und ist dem Schalle vergleichbar, welcher von Elfenbeinkugeln im Momente des Zusammenstosses ausgeht. Unter dieser Voraussetzung müsste der Theorie nach das Verhältniss der Wärmecapacitäten eines Gases $1^2/_3$ sein, wenn die Gasmolecüle Kugelgestalt haben, 1,4 wenn sie die Gestalt anderer Rotationskörper haben und $1^1/_3$ für alle übrigen Gestalten derselben«.

Eine Abhandlung von A. Baudrimont [6]) »Obervations sur les équivalents chimiques comparés aux éléments corpusculaires«, enthält eine Darstellung einer Reihe theoretischer Fragen, deren Diskussion jedoch in der Wissenschaft ihren re-

1) Phil. Mag. [5] **2**, 1.
2) Phil. Mag. [5] **4**, 81; 187; 257.
3) Ann. chim. phys. [5] **10**, 145.
4) Compt. rend. **85**, 733; 769; 826; 875; 920.
5) Wien. Ber. **74**, II. 553.
6) Monit. scient. [3] **7**, 926.

lativen Abschluss längst gefunden hat und welche unsern modernen Anschauungen in der theoretischen Chemie wesentlich mit bestimmen.

In einer Abhandlung »Observations sur la **définition des sels**“ schildert F. Bellamy[1]) in sehr klarer Weise die, übrigens in Deutschland und theilweise auch in andern Ländern bekannte, Auffassung der Bildung und Constitution der Salze, Alkohole, Aether etc.

Ueber die Constitution der gelösten Salze und Säuren von Berthelot[2]).

Im Schoose der französischen Akademie der Wissenschaften hat sich eine Debatte über die Gültigkeit des **Avogadro'-Ampére'schen Satzes** entsponnen, welche auch in weiteren Kreisen grosses Aufsehen erregt, und zu mehrfachen Aeusserungen anderer ausserhalb dieser gelehrten Körperschaft stehenden Chemiker Veranlassung gegeben hat. Es handelt sich darum ob der Avogadro'sche Satz als allgemeingültig angesehen werden darf oder nicht. Aus Versuchen mit Chloralhydrat und Chloralalkoholat schloss Troost, dass der Satz nicht allgemein gültig sei. Wurtz trat dieser Ansicht mit Entschiedenheit entgegen und warf sich überhaupt in der ganzen Streitfrage nicht allein zum beredten Vertheidiger des Avogadro'schen Satzes, sondern überhaupt der sämmtlichen modernen, theoretischen Ansichten in der Chemie auf. Es kann hier um so weniger auf die Einzelheiten dieser interessanten Debatte eingegangen werden, als weder wesentlich neue Gesichtspunkte, noch neue Thatsachen vorgebracht wurden. Wir setzen hieher die Titel der auf diesen Streit bezüglichen Abhandlungen.

L. Troost[3]), neue Methode zur Bestimmung des Molecularvolumens flüchtiger Verbindungen; A. Wurtz[4]) über das Avogadro'sche Gesetz; H. Sainte Claire Deville[5]) über das Gay-Lussac'sche Volumgesetz; A. Wurtz[6]) über das Gay-Lussac'sche Volumgesetz; Berthelot[7]) über das Avogadro'sche Gesetz und die Atomtheorie.

H. Sainte Claire Deville[8]), über die Dampfdichten; A. Wurtz[9]) Untersuchungen über das Avogadro'sche Gesetz; A. Wurtz[10]), über die atomistische Schreibweise, Antwort an Berthelot; Berthelot[11]), Atome und Aequivalente, Antwort an A.

1) Monit. scient. [3] 7, 115.
2) Bull. soc. chim. 27, 338.
3) Compt. rend. 84, 708; C.Bl. 1877. 331; s. auch diesen Bericht pag. 184 u. ff.
4) Compt. rend. 84, 977; C.Bl. 1877, 377,
5) Compt. rend. 84, 1108; C.Bl. 1877, 394.
6) Compt. rend. 84, 1183. C.Bl. 1877, 459.
7) Compt. rend. 84, 1189; C.Bl. 1877, 473.
8) Compt. rend. 84, 1256; C.Bl. 1877, 488.
9) Compt. rend. 84, 1262; C.Bl. 1877, 504.
10) Compt. rend. 84, 1264; C.Bl. 1877, 505.
11) Compt. rend. 84, 1269; C.Bl. 1877, 521.

Wurtz; Fizeau[1]) über das Dulong-Petit'sche Gesetz; Berthelot[2]), Antwort an Fizeau; A. Wurtz[3]) über die Dampfdichten, Antwort an H. Sainte Claire Deville; Wurtz[4]), über die atomistische Schreibweise, Antwort an Berthelot; Berthelot[5]), über die Schreibweise von Berzelius; Berthelot[6]) über das Aequivalent der organischen Verbindungen; C. Marignac[7]), über die Aequivalente und Atome als Grundlagen der chemischen Schreibweise; Berthelot[8]) über die Systeme der chemischen Schreibweisen, Antwort an Marignac; Mehay[9]), la theorie atomique et la role de l'imagination dans la science; A. Horstmann[10]), über die Dampfdichte des Schwefelammoniums.

In einem Aufsatz unter dem Titel »Zeichen der Zeit« unterzieht H. Kolbe[11]) die bekannte Schrift van t'Hoff's **„la chimie dans l'espace“** einer scharfen und verurtheilenden Kritik.

Berthelot[12]) veröffentlicht eine Abhandlung über den Einfluss des Drucks auf den Verlauf chemischer Erscheinungen.

Proctor[13]) hat ähnlich wie Lunge[14]) die **Verzögerung gewisser chemischer Reactionen** durch Glycerin untersucht. Er findet, dass wässerige Jod- oder Bromlösungen Eisen rascher angreifen, als eine Lösung dieser Elemente in Glycerin.

Im Anschluss an die Beobachtungen von J. G. Boguski[15]) über die **Geschwindigkeit der Kohlensäurentwicklung** aus Marmor und Salzsänre haben J. G. Boguski und N. Kajander[16]) nunmehr auch die Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure untersucht und finden, dass bei der Einwirkung der drei verschiedenen Säuren (HCl, HBr, HNO^3) von gleicher Concentration auf Marmor die Schnelligkeit der Kohlensäureentwicklung in umgekehrtem Verhältniss zum Molekulargewicht der entsprechenden Säure steht. Bei Anwendung fetter Säuren bleibt die Oberfläche der Marmorplatte nicht constant und darum lassen sich damit keine Resultate erhalten.

Einige Beobachtungen über den Mechanismus chemischer Reactionen (Berthelot[17])).

---

1) Compt. rend. **84**, 1274.
2) Compt. rend. **84**, 1275.
3) Compt. rend. **84**, 1347, C.Bl. 1877, 536.
4) Compt. rend. **84**, 1349; C.Bl. 1877, 537.
5) Compt. rend. **84**, 1407; C.Bl. 1877 539.
6) Compt. rend. **84**, 1472; C.Bl. 1877, 540.
7) Arch. sc. ph. nat. **59**, 233; Monit. scient. [3] **7**, 920.
8) Arch. sc. ph. nat. **60**, 343.
9) Monit. scient. [3] **7**, 1160.
10) Compt. rend. **85**, 229.
11) J. pr. Ch. **15**, 473.
12) Compt. rend. **85**, 1219; Bull. soc. chim. **27**, 347, Ann. chim. phys. [5] **12**, 310.
13) Ch. News **36**, 88.
14) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 414 vgl. auch Ch. News **35**, 92 und Pogg. Beibl. **1**, 276.
15) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 414.
16) Berl. Ber. **10**, 34.
17) Bull. soc. chim. **28**, 492; Compt.

Ueber **Esterbildung** liegen Abhandlungen vor von Demole[1]), J. H. van'tHoff[2]), »die Grenzebene, ein Beitrag zur Kenntniss der Esterbildung«; Julius Thomsen[3]), »die partielle Zersetzung und die Esterbildung«; Berthelot[4]) über die Grenzen der Aetherification«, und von N. Menschutkin[5]), »Untersuchung über den Einfluss der Isomerie der Alkohole und der Säuren auf die Bildung des Ester.« Letzterer hat als Säuren Essigsäure und als Alkohole angewandt: Methylalkohol, Aethylalkohol, Propylalkohol, Isobutylalkohol, norm. Octylalkohol, Cetylalkohol, Allylalkohol und Benzylalkohol; ferner von secundären Alkoholen: Dimethylcarbinol, Aethylmethylcarbinol, Isopropylmethylcarbinol, Butylmethylcarbinol (β-Hexylalkohol), Hexylmethylcarbinol, Aethylvinylalkohol, Diallylcarbinol. Zunächst constatirt Menschutkin eine Reihe von Abweichungen seiner ausserordentlich sorgfältig gemachten Beobachtern von denen von Berthelot und Péan de St. Giles. Die absolute Anfangsgeschwindigkeit der Aetherification drückt M. durch die Procente der Säüre aus, welcher in der ersten Stunde des Erhitzens neutralisirt wurden, während die relativen Geschwindigkeiten ausgedrückt werden durch die Procente an Säure mit Bezug auf die überhaupt in Reaction tretende Säuremenge, also auf die Grenze. Er findet, dass sowohl diese Anfangsgeschwindigkeit als auch der Grenzwerth mit steigendem Moleculargewicht der Alkohole sich verändert. Die Anfangsgeschwindigkeiten vermindern sich für jedes Atom Kohlenstoff mehr um absolut 1,8%. Die Grenzwerthe erhöhen sich nicht unbeträchtlich mit steigendem Moleculargewicht. Die ungesättigten Alkohole haben eine viel kleinere Anfangsgeschwindigkeit als die gesättigten, sind aber von einander kaum verschieden. Die Grenzwerthe sind erheblich kleiner als die gesättigten Alkohole und schwankten bei Allylalkohol, Benzylalkohol und Zimmtalkohol zwischen 61,8 und 64,58%, während die gesättigten Säuren gefunden wurden zu 71,61 bis 81,61%. Die secundären Alkohole haben eine um nahezu 30% (absolut) kleinere absolute Anfangsgeschwindigkeit als die entsprechenden primären, die relativen Geschwindigkeiten nehmen aber auch wie die der primären Alkohole mit steigendem Moleculargewicht allmählig ab und zwar vom Isopropylalkohol bis zum sec. Octylalkohol von 41,40% bis 29,12%. Die Grenzen der gesättigten secundären Al-

rend. **84,** 1408. Ann. chim. phys. [5] **12,** 312.

1) Arch. sc. ph. nat. **60,** 404, vergl. auch diesen Bericht pag. 178.

2) Berl. Ber. **10,** 669.

3) Berl. Ber. **10,** 1023. Ein Auszug aus dieser und der vorigen Abhandl. findet sich Pogg. Beibl. **1,** 458.

4) Compt. rend. **85,** 883; Bull. soc. chim. **28,** 540.

5) Memoir. d. l'Acad. imp. des sciences de St. Petersbourg [7] **25,** Nr. 5.

kohole werden mit den Moleculargewichten grösser und zwar mit dem Eintreten eines Atoms C in das Molecül um 1,1% (absolut[1])).

Bunsen hatte vor längerer Zeit aus Versuchen gefolgert, dass beim **Verbrennen von H und CO** mit zur vollständigen Verbrennung unzureichenden Mengen von Sauerstoff sich H^2O und CO^2 in einem Mengenverhältnisse bilden, welche sich durch ganz kleine Zahlen ausdrücken lassen und dass folglich mit stetig zunehmendem Wasserstoffgehalte der ursprünglichen Mischung jenes Verhältniss sich sprungsweise ändere. E. v. Meyer schloss dann aus seinen Versuchen über unvollständige Verbrennung von Gasgemischen, dass dieses »Gesetz« Bunsen's richtig sei. Aug. Horstmann[2]) hat nun neuerdings sowohl aus den Resultaten E. v. Meyer's als auch aus zahlreichen eigenen Beobachtungen den Schluss gezogen, dass wenn man, nach der Methode von Bunsen CO mit wachsenden Mengen Knallgas mischt und verpufft, Wasserdampf und Kohlensäure in stetig zunehmendem Verhältniss entstehen. Ferner zeigt A. H., dass, wenn man nach der von E. v. Meyer befolgten Methode ein Gemisch von CO und H mit wachsenden Mengen von Sauerstoff mischt und verpufft ebenfalls H^2O und CO^2 in stetig veränderlichem Verhältniss, ohne erkennbare Bevorzugung rationaler Werthe, entstehen. A. H. schliesst daran einige weitere Bemerkungen von denen wir hervorheben: »Das Verhältniss des entstehenden Wasserdampfes zur entstehenden Kohlensäure ist gleich dem Verhältniss des unverbrannten Wasserstoffs zum unverbrannten Kohlenstoff multiplicirt mit einem Affinitätscoëfficienten, welcher von dem Verhältniss der brennbaren Gase unabhängig ist; welcher sich aber mit der relativen Menge des hinzugefügten Sauerstoffs ändert«. Es folgen nun noch einige Bemerkungen über diesen Affinitätscoëfficienten. Zu ähnlichen Resultaten wie A. Horstmann kommt auch Lothar Meyer[3]) auf Grund älterer, aber jetzt erst veröffentlichter Versuche.

Ueber auf **Massenwirkung** beruhende Umsetzung unlöslicher Salze berichten A. Frebault und A. Destrem[4]) sowie Watson Smith[5]). Der letztere zeigt an mehreren Beispielen, Zersetzung von Alkalicarbonaten mit Alkalierdoxalaten, von Alkalioxalaten mit Alkalierdcarbonaten, sowohl wie an dem Beispiel, welche auch die Ersteren bearbeitet haben, nämlich Alkalierdcarbonate und Alkaliphosphate, sowie Alkalierdphosphate und Alkalicarbonate, dass die Reactionen in jeder Richtung realisirt werden können und dass es

---

1) Ein ausführlicher Auszug aus dieser interessanten Abhandlung findet sich Berl. Ber. **10**, 1728; 1898.
2) Berl. Ber. **10**, 1626.
3) Berl. Ber. **10**, 2117.
4) Vgl. diesen Bericht pag. 60.
5) Ch. News **36**, 30 und diesen Bericht pag. 56.

nur auf die Massen der in Reation tretenden löslichen Salze ankomme, ob viel oder wenig umgesetzt wird.

E. Brücke[1]) hat die eigenthümlichen Farbenerscheinungen untersucht, welche beim Mischen wässeriger Lösung von Eisenoxydsalzen und Salicylsäure und Versetzen dieser Mischung mit verschiedenen Säuren, sowie beim Erwärmen derselben eintreten und seine Resultate in einer Abhandlung niedergelegt betitelt **„Beiträge zur chemischen Statik“.** Er kommt zum Schluss, dass, da die Färbung der Flüssigkeit veranlasst ist durch Vorhandensein von Eisensalicylat, diese Färbungen abhängig sein müssen von vier, vielleicht sogar sechs Momenten, nämlich: Anziehung der Salicylsäure zum Eisen, Anziehung der zweiten Säure zum Eisen, Anziehung der Salicylsäure zum Wasser, Anziehung der zweiten Säure zum Wasser und ferner Anziehung der beiden Säuren auf einander und Anziehung des Wassers auf die übertretende Eisenverbindung.

Beobachtungen über das Arbeitsmaximum und über die spontane Zersetzung des Bariumhyperoxydhydrats. (Berthelot[2])).

Experimentelle Untersuchungen zur Frage nach der **Valenz** der Atome wurden mehrfach ausgeführt. Es sind hier zu nennen die Arbeiten von Lossen[3]) über Hydroxylaminderivate von V. Meyer & Lecco[4]) sowie von Ladenburg[5]) über substituirte Ammoniumbasen vom Thorpe[6]) über Phosphorpentafluorid, von Krüger[7]) über Schwefelsäure und von Behrend[8]) über Schwefelsäureäther. Wenn auch alle diese Arbeiten nicht directe Beweise für diese oder jene Valenz eines bestimmten Elementes (N oder S) geliefert haben, so können sie doch alle in dem Sinne der Annahme eines Wechsels der Valenz interpretirt werden, so zwar dass ein Atom mit einer Maximalvalenz ausgestattet ist, aber nicht unter allen Umständen mit der entsprechenden Anzahl von Affinitäten atombindend in Wirkung tritt. Der Streit ob in solchen Fällen das betreffende Atom freie Affinitäten habe oder ob es eine geringere Valenz besitze scheint ein durchaus müssiger zu sein. Eine Zusammenstellung vieler hierauf bezüglichen Angaben findet sich: Naturforsch. 1877, 226; 385.

H. Kommrath hat die Mittheilung von Beiträgen zur Theorie der chemischen **Verwandtschaft** fortgesetzt[9]).

---

1) Wien. Ber. **75**, II. 507; C.Bl. 1877, 440.
2) Compt. rend. **85**, 880; Bull. soc. chim. **28**, 502.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 193.
4) Diesen Ber. p. 222.
5) ib.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 24.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 124.
8) Diesen Ber. p. 148.
9) Berl. Ber. **10**, 742; vrgl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 413.

J. Béchamp [1]) macht darauf aufmerksam, dass sich Anhydride von Basen und Salzen mit einander zu Salzen vereinigen können. Während aus früherer Zeit eine Anzahl von Fällen solcher directer Vereinigung bekannt sind zeigt J. B., dass auch die Anhydride der Essigsäure, Buttersäure und Capronsäure sich direct mit CaO oder BaO vereinigen können, dass dagegen Anhydride org. Säuren mit den Oxyden der Alkoholradicale sich nur bei höherer Temperatur umsetzen. J. B. glaubt in diesen Thatsachen einen Einwand gegen die neuere Auffassung der Säuren, Basen und Salze erblicken zu können. Darauf bemerken E. Solvay und R. Lucion [2]), dass sich selbstverständlich aus solchen Versuchen für die theoretische Auffassung der Salze nichts folgern lasse. Die beiden letzteren Autoren führen dann noch einen interessanten Fall directer Einwirkung von Anhydriden auf einander an. P^2O^5 kann mit Na^2O gemischt werden ohne darauf zu reagiren. Bei 100° tritt aber eine Reaction so plötzlich und so heftig ein, dass eine Explosion folgt. E. S. und R. L. schätzen die bei dieser Reaction erzeugte Temperatur auf über 3700°.

Auf eine kleine Abh. »Ueber **monomolekulare Volumeinheit** für Gase und Dämpfe« von E. Mulder [3]) sei verwiesen.

W. Ostwald [4]) ist es gelungen eine Beziehung aufzufinden zwischen dem **specifischen Volumen** der Lösungen der Basen, Säuren und Salze und der relativen Verwandtschaft der Säuren zu den Basen. Auf Grund dieser Beziehungen bestimmt Er nun die relative Verwandtschaft der Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure zu einer Reihe von Basen. Er fand als besonders hervorzuhebendes Resultat, dass die relative Affinität der Salzsäure und Salpetersäure unabhängig von der Natur der Basis und der Temperatur ist. Zu diesem Resultat konnte Er, wie in einem Nachtrag zu den Abhandlungen bemerkt ist, auch auf directem Wege gelangen, indem er constatirte, dass Oxalsäure aus Chlorocalciumlösungen und aus Calciumnitrat unter sonst gleichem Verhältniss bei jeder Temperatur stets Mengen von Salz- und Salpetersäure in Freiheit setzt, die einander äquivalent sind. Da die Abhandlung Ostwald's einen kurzen Auszug nicht gestattet, so beschränken wir uns auf diese kurze Anzeige und bemerken nur noch, dass dieselbe ein hohes Interesse in Anspruch nehmen und als eine der interessantesten Erscheinungen unserer chemischen Literatur betrachtet werden kann.

R. S. Tjaden Modderman [5]) kommt durch eine Vergleichung

1) Compt. rend. **85**, 799; Ann. chim. phys. [5] **12**, 504.
2) Compt. rend. **85**, 1166.
3) Berl. Ber. **10**, 369.
4) Pogg. Ann. Ergbd. **8**, 154; C.Bl. 1877, 25; 42. Pogg. Ann. [2] **2**, 429; 671; J. pr. Ch. **16**, 385.
5) Maandblad voor Naturwetenschappen Jahrg. 8. Nr. 1.

der specifischen Volumina vieler Verbindungen von Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel- und Stickstoff zum Schluss, dass keine nachweissbare Beziehung besteht, zwischen dem spec. Vol. der genannten Stoffe in ihren Verbindungen und der Art wie dieselben mit anderen Elementen verbunden sind.

H. Schröder [1]) hat seine Mittheilungen über **Volumconstitution** fortgesetzt. Unter dem Titel: »Ueber einfache Volumverhältnisse vieler fester organischer Verbindungen« und »Ueber einfache Volumverhältnisse organischer Silbersalze« veröffentlicht derselbe Verfasser [2]) weitere Untersuchungen über obigen Gegenstand.

Otto Petterson [3]) hat eine Abhandlung veröffentlicht über verschiedene isomorphe Salze, mit und ohne Krystallwasser. Er erwähnt darin eine Anzahl Alaune, die Sulfate und Seleniate von Er Y Di La Ce und die Doppelsulfate von Co Ni Mg Mn einerseits und K NH^4 Tl Rb Cs anderseits.

Schon vor mehreren Jahren fand F. W. Clarke, dass das **Molecularvolumen** der **Haloïdsalze** einiger Alkalimetalle ein Vielfaches von dem Volumen des Wasserstoffs (5,5) ist. Er hat diesen Gegenstand weiter untersucht [4]). In der ersten Col. beistehender Tabelle steht die chemische Formel der betreffenden Substanz, in der zweiten die Dichte mit Angabe des Beobachters, in der dritten das gefundene, in das vierte das berechnete Molecularvolumen und in der fünften die aus letzterer abgeleitete theoretische Dichte. Die berechneten Volumina sind also genaue Multiplen des Kopp'schen Werthes für Wasserstoff, 5,5. Eine Vergleichung der Col. II. und V. zeigt, dass die theoretische Dichtigkeit von der berechneten stets um weniger als 0,1 verschieden ist.

I.	II.	III.	IV.	V.
LiFl	2,295 Clarke	11,33	11,00	2,363
LiCl	1,998 Kremers	21,27	22,00	1,932
LiBr	3,102 Clarke	28,05	27,50	3,164
LiJ	3,485 Clarke	38,45	38,50	3,481
NaFl	2,558 Clarke	16,41	16,50	2,545
NaCl	2,145 Buignet	27,27	27,50	2,127
NaBr	3,079 Kremers	33,45	53,00	3,121
NaJ	3,450 Filhol	43,48	44,00	3,409
KFl	2,096 Clarke	28,20	27,50	2,113
KCl	1,945 Kopp	38,35	38,50	1,937
KBr	2,672 Playfair, Joule	44,57	44,50	2,707
KJ	3,056 Filhol	54,35	58,00	3,020
RbFl	3,202 Clarke	32,64	33,00	3,167
RbCl	2,209 Clarke	54,78	55,00	2,200
RbBr	2,780 Clarke	59,53	60,00	2,735
RbJ	3,023 Clarke	70,29	71,50	2,972

1) Pogg. Ann. **160**, 199.

2) Berl. Ber. **10**, 848; 1871.

3) Bull. soc. chim. **27**, 366 aus Transact.d. l. Societé des sciences d'Upsal. 1876; vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1876, 414.

4) Sill. amer. J. [3] **13**, 292; Phil. Mag. [5] 3, 398; Pogg. Beibl. **1**, 281.

Bemerkenswerth ist, dass die Differenz der Molecularvolumina von RbCl und RbFl 21 ist, während die übrigen Fluoride ein nur um 11 kleineres Moleculargewicht haben als die entsprechenden Chloride. Ordnet man die 4 Chloride nach der Grösse ihrer Moleculargewichte, so findet man, dass die Differenzen der Molecularvolumina von LiCl und NaCl = 5,5, von NaCl und KCl = 11 und von KCl und RbCl = 16,5 ist. Natriumwasserstoff NaH hat die Dichte 0,959, das Molecularvolumen 49,1, also nahezu 5,5 mal 9. Monochlorjod hat bei 0° des spec. Gew. 3,263, das Molecularvol. 49,8, welches nur um 0,3 von einem Vielfachen von 5,5 abweicht. Bei 98° ist seine Dichte 2,958, sein Molecularvolumen 54,9; bei 101°, seinem Siedepunkt, würde es wohl sicher das Molecularvolumen 55 haben. Fluorsilber hat die Dichte 5,852 (Gore) und das Molecularvolumen 21,7 (fast 22). Auch Chlor- und Jodsilber können nach den Bestimmungen einiger Beobachter zu den Verbindungen gezählt werden, deren Molecularvol. Vielfache von 5,5 sind, Bromsilber dagegen nicht. Ueber die entsprechenden Thalliumverbindungen sind noch nicht genügende Versuche ausgeführt. — Jm Allgemeinen, schliesst Clarke, hat jede Verbindung, die nur Elemente der Wasserstoffgruppe enthält, ein Molecularvolumen, dessen Grösse ein Vielfaches vom Molecularvolumen des Wasserstoffs ist. So fand Johnson das spec. Gew. des KJ^3 = 3,498, welches ein Molecularvolumen = 120,1 gibt (121 = 5,5 mal 22).

Eine Abhandlung von Chr. Aug. Schmidt[1]) über die Beziehungen der Brechung des Lichtes zu der Dichtigkeit und dem Atomgewichte der brechenden Körper, entnehmen wir die durch zahlreiche Beobachtungen gestützte Behauptung, dass der um 1 verminderte Brechungsexponent proportional der Dichte des brechenden Körpers nicht nur im gasförmigen, sondern auch im tropfbarflüssigen und festen Aggregatzustande ist. Nach Arago und Biot soll der Werth $\frac{n^2-1}{d}$ bei allen Gasen constant sein (n = Brechungsexponent, d = Dichte). Chr. Aug. Sch. setzt, da n bei allen Gasen sehr klein ist, statt $n^2 - 1$ auch bei Gasen $n - 1$ und kommt so zur Uebereinstimmung in den verschiedenen Aggregatzuständen. Um zur directen Vergleichung geeignete Zahlen zu erhalten, bezieht Er die spec. Gew. aller, auch der festen Körper auf das des Wasserstoffs = 1.

Otto Lehmann[2]) veröffentlicht einige interessante Abhandlungen über **physikalische Isomerie**, worin Er diese wichtige Er-

---

1) Zeitschrift f. d. gesammten Naturwissenschaften Bd. 43; C.Bl. 1877, 12.

2) Groth's Zeitschr. **1**, 43; 97; 627; Pogg. Beibl. **1**, 481.

scheinung eingehend untersucht und eine grosse Anzahl von Fällen, die hieher gehören aufzählt oder beschreibt. In naher Beziehung zu diesen Abhandlungen steht eine solche von dem gleichen Vrf. über das **Wachsthum der Krystalle** [1]). Unter der Bezeichnung der physikalischen Isomerie fasst O. L. die gewöhnlich in der organischen Chemie mit diesem Namen bezeichneten Erscheinungen, die Allotropie, die Polymorphie und die drei Aggregatzustände eines Körpers zusammen, und denkt sich dieselbe dadurch bedingt, dass eine grössere oder kleinere Anzahl gleichartiger chemischer Molecüle sich zu einem physikalischen zusammenlagern, ganz analog wie sich verschiedenartige Molecüle zu Molecülverbindungen vereinigen. Doch unterscheidet Er zwei verschiedene Arten der physikalischen Isomerie; bei der einen sind die Theilmolecüle nur verschieden angeordnet (physikalische Metamerie), bei der anderen haben die physikalischen Molecüle verschiedene Grösse (physikalische Polymerie). — Zur Erkennung der physikalischen Isomerie mussten natürlich dieselben Methoden angewandt werden wie zu der der Molecülverbindungen; es beruhen diese auf Aenderung der Farbe ($CoCl^2$), Aenderung der Löslichkeit (Glaubersalz), Aenderung der specifischen Wärme (Natriumphosphat) und vor Allem Aenderung der Krystallisationsproducte (Eisenchlorür-Wasser, Kobaltchlorür-Wasser, Kupferchlorid-Wasser). Wir werden nämlich die Molecülverbindung in Lösung vorauszusetzen haben, die auskrystallisirt, da bei ihrem Auflösen keine Wärmeentwicklung, also keine Verbindung des Molecüls mit Wasser eintritt. Lassen wir eine solche Lösung bei immer höheren Temperaturen krystallisiren, so entstehen erst nur Krystalle der wasserreicheren, dann auch solche der wasserärmeren und zuletzt nur solche der letzteren Verbindung. Bei der Bildung der beiden Arten von Krystallen treten eigenthümliche Erscheinungen auf. Rings um einen wachsenden Krystall, in dem sogenannten Hof, wird die Lösung weniger concentrirt sein als an den übrigen Stellen. Haben wir zwei gleichartige Krystalle, so werden sie ihr Wachsthum einstellen, wenn ihre Höfe sich berühren; sind die Krystalle aber von verschiedenem Wassergehalt, so wird sich der eine auf Kosten des anderen vergrössern und wird es wesentlich von der Temperatur abhängen, welcher von beiden dies ist. Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, dass ein Krystall nur wachsen hann, wenn die umgebende Lösung mit gleichartigen Molecülen übersättigt ist. Je nachdem die Lösung für beide Salze oder nur für eines übersättigt ist, werden beide Krystalle wachsen, bis sich ihre Höfe berühren, oder nur der eine weiter wachsen und der andere sich lösen.

---

1) Groth's Zeitschr. **1**, 453.

Bei der Kleinheit der zu beobachtenden Objecte müssen die betreffenden Versuche unter dem Mikroskop angestellt werden. Zur Erwärmung derselben benutzt der Verfasser einen unter der Oeffnung des Objecttisches angebrachten Gasbrenner und kühlt das Object durch einen daraufgeblasenen Luftstrom ab.

Physikalische Polymerie. Es sind hierbei mehrere Fälle zu unterscheiden:

I. Umwandlung fester Modificationen in Lösung. Sie wird genau unter denselben Bedingungen erfolgen wie die der Molecülverbindungen.

II. Umwandlung fester Modificationen in feste. Diese letztere kann bei Molecülverbindungen im Allgemeinen nicht auftreten, da in Folge der Cohäsion die gegenseitige Anziehung der gleichartigen Molecüle bewirkt, dass sie sich gegenseitig in ihren Drehbewegungen hindern. Bei den krystallisirten physikalisch-polymeren Körpern unterstützt aber gerade die Krystallisationskraft diese Drehungen, indem sie bei allen Molecülen in gleicher Weise erfolgen werden. Es wird dieselbe daher auch durch bereits vorhandene Molecüle der neuen Modification wesentlich befördert und, ehe noch eine vollständige Zerspaltung der Molecüle durch die Wärme erfolgt ist, hervorgerufen werden. Die Temperatur, bei der die Umwandlung bei der Berührung beider Modificationen, wenn also etwa bereits einige Molecüle sich zu der neuen Modification zusammengelagert haben, in einander eintritt, ist eine ganz bestimmte; dagegen ist es möglich, dass, wenn eine Modification allein erhitzt oder abgekühlt wird, die Umwandlung erst bei einer wesentlich höheren oder tieferen Temperatur eintritt; doch wird die Umwandlung, wenn sie einmal begonnen, infolge der auftretenden Wärmeentwicklung bei der normalen Umwandlungstemperaturen weiter verlaufen. Die Schnelligkeit derselben wird von der Cohäsion der Substanz abhängen und um so grösser sein je kleiner diese ist.

Erscheinungen dieser Art zeigen eine ganze Reihe von Substanzen.

1) Salpetersaures Ammoniak. Es erstarrt nach dem Schmelzen bei ungefähr 168° in regulären Krystallskeletten, deren Wachsthumsrichtungen eine Combination von oktaëdrischen mit trigonalen Axen darstellen. Lässt man dieses oder eine sehr concentrirte Lösung weiter erkalten, so werden die Krystalle bei 127° doppelbrechend und gehen in die schon von Frankenheim beobachteten Rhomboëder über. Bei 87° entstehen aus ihnen nadelförmige rhombische Krystalle, deren Stellung gegen die vorher gebildeten rhomboëdrischen, wie dies stets bei spontaner Umwandlung einer Modification in eine andere der Fall ist, eine durchaus gesetzmässige ist. Es fällt die Verticalaxe des rhombischen Krystalles zusammen mit der Neben-

axe der rhomboëdrischen oder steht senkrecht auf ihr, die Makro- oder Brachydiagonale fällt in die Hauptaxe der rhomboëdrischen. Eine vierte rhombische Modification erhält man endlich bei gewöhnlicher Temperatur. Schmilzt man das salpetersaure Ammoniak und bestimmt die Schnelligkeit der Abkühlung, so findet man, dass stets bei den Temperaturen, bei denen eine Modification sich in die andere verwandelt, Wärme frei wird.

2) Der Kalisalpeter zeigt im Wesentlichen die nämlichen Formen wie das salpetersaure Ammoniak (eine rhomboëdrische, eine rhombische, die den bei höheren Temperaturen gebildeten Krystallen des letzteren Salzes entspricht, wie isomorphe Mischungen ergeben, die reguläre Form scheint nicht krystallisiren zu können). Nimmt der Gehalt an salpetersaurem Ammoniak in den isomorphen Mischungen über eine bestimmte Grenze zu, so treten Formen auf, die den bei niedrigen Temperaturen gebildeten Krystallen desselben äusserst ähnlich sind; nur ist es eigenthümlich, dass beim reinen salpetersauren Ammoniak die Ebene der optischen Axen das Brachypinakoïd ist, bei Mischungen aber mit einem Maximalgehalt an Salpeter das Makropinakoïd. Uebergänge konnten nicht constatirt werden.

3) Salpetersaures Silber. Beim Erstarren der geschmolzenen Masse bilden sich rhomboëdrische Krystalle, die beim Abkühlen in die gewöhnliche rhombische Form übergehen. Die rhomboëdrische Form bildet mit dem salpetersauren Natron isomorphe Mischungen. Von letzteren ist nur die rhomboëdrische Form bekannt.

Beachtet man, dass von diesen vier Nitraten das Ammoniaksalz das weichste, das Natronsalz das härteste ist, so könnte man vermuthen, dass die Temperaturgrenzen für die entsprechenden Modificationen isomorpher Körper um so weiter auseinanderliegen, je starrer sie sind.

4) Quecksilberjodid (roth tetragonal und gelb rhombisch).

5) Zinn. Die gewöhnliche Form und die bei starker Abkühlung sich bildende von Fritsche entdeckte.

6) Schwefel (monoklin und rhombisch).

7) Doppelchromsaures Kali. Krystallisirt beim Erstarren nicht in der gewöhnlichen Form, sondern geht erst bei der Abkühlung in diese über.

8) und 9) Kupfervitriol und Eisenvitriol zeigen zwei verschiedene Formen.

10) Bei kohlensaurem Kalk, Kohlenstoff, arseniger und antimoniger Säure, Titansäure ist die Cohäsion so gross, dass selbst bei Berührung der beiden Modificationen ihre Umwandlung in einander gar nicht oder nur schwierig hervorzurufen ist.

III. Umwandlung fester Modificationen in flüssige (Schmelzen).

Der Verfasser fasst ebenso wie G u t h r i e das Dichtemaximum des Wassers als eine Lösung von festem Eis in Wasser auf, wie überhaupt wenige Grade über dem Schmelzpunkt eine geschmolzene Substanz als eine Lösung von festen Theilchen in flüssigen aufzufassen sei. Ferner macht er darauf aufmerksam, dass nicht stets der feste Körper der niedrigeren, sondern oft auch der höheren Temperatur entspricht. (Umwandlung des amorphen Selens bei Temperaturen, bei denen es zähflüssig ist, in die krystallinische Modification. Umwandlung des gewöhnlichen gelben Phosphors in rothen.)

IV. Umwandlung flüssiger Modificationen in feste. Ein Körper soll sich in um so vollkommenerer Form in einer gegebenen Zeit aus seiner Lösung bei gleicher Zähigkeit ausscheiden, je besser er sich in ihr löst. Ist die Lösung nicht sehr zähe, so werden sich die Molecüle zu regelmässigen Formen aneinanderlagern; ist sie aber sehr zähe, so werden sie sich zu Sphärokrystallen mit gebogenen Begrenzungsflächen vereinen, oder aber sie werden sich in eine amorphe Masse, ein Aggregat von Molecülen der festen Substanz, aneinanderlagern; es wäre demnach der amorphe Zustand nicht eine besondere Modification, sondern ein besonderer Zustand einer solchen. Es kann aber sehr wohl sein, dass die uns bekannten amorphen und krystallinischen Modificationen eines Körpers nicht identisch sind, indem die der amorphen entsprechende unter den betreffenden Umständen unfähig sein kann zu krystallisiren, während die andere nicht amorph zu erhalten ist (vgl. das so sehr verschiedene Verhalten von glasiger und porzellanartiger arseniger Säure).

Interessant sind noch die Fälle, wo die flüssige Modification der niedrigeren Temperatur entspricht. Ist die feste Modification in ihr löslich (Selen), so contrahirt sich beim Erhitzen die Flüssigkeit allmählich, bis sich die feste Modification ausscheidet, und wird, wenn diese eine dunkle Farbe besitzt, immer dunkler. Die Ausscheidung ist krystallinisch; ist dagegen die feste Modification unlöslich, so scheidet sie sich in amorphen Flocken aus (Phosphor, derselbe scheidet sich dagegen krystallinisch aus seiner Lösung in Blei aus).

Für die Betrachtung der Umwandlungen fester Modificationen in gasförmige, und umgekehrt, flüssiger in flüssige und gasförmiger in gasförmige, endlich flüssiger Modificationen in gasförmige, verweisen wir auf das Original, da dieselben keine principiell neuen Betrachtungen enthält.

P h y s i k a l i s c h e M e t a m e r i e n. Es entsprechen diese den Modificationen, bei denen die Theilmolecüle verschiedene Anordnungen zeigen. Die eine Anordnung wird dabei stabiler sein als die andere und letztere wird sich in erstere bei Erwärmung oder ins Lebentreten der Krystallisationskraft verwandeln. Bei steigender Temperatur wird

im Allgemeinen die Umwandlung langsamer stattfinden, da sie einer Verdichtung entspricht. Körper, die solche Eigenschaften zeigen, sind:

1) Benzophenon, monoklin bei 26—26.5°, rhombisch bei 48 bis 49° schmelzend, letztere Form ist die stabilere.

2) Bibrompropionsäure. Zwei Modificationen. Je nachdem man den Körper wenig oder viel über den Schmelzpunkt erhitzt, erhält man beim Erkalten Krystalle, die bei 64—65° oder bei 50—51° krystallisiren. Die ersteren erscheinen in Form von Rhomben, die letzteren als flache rechtwinklige Tafeln. Berührt man die überschmolzene Masse mit Krystallen beider Modificationen, so wachsen beide weiter; sobald sie sich berühren, wachsen die höher schmelzenden in die anderen, also labileren hinein, bis diese vollständig umgewandelt sind.

3) Mononitrotetrabrombenzol. Die Substanz geschmolzen und schnell abgekühlt gibt bei 60° schmelzende Krystalle, die sich von selbst in solche bei 96° schmelzende umwandeln.

4) Isohydrobenzoïnbiacetat. Nach Zincke gibt es zwei Modificationen, eine prismatische und eine blättrige. Beide zeigen zuerst den Schmelzpunkt 117—118°. Schmilzt man die Prismen zum zweiten Mal und lässt sie erstarren, so schmelzen sie bei 105—106°. Mikroskopische Beobachtungen zeigten, dass im ganzen drei Modificationen vorhanden sind; die stabilste ist die Blätterform, die dritte labilste Modification scheidet sich beim langsamen Erstarren in schönen Sphärokrystallen ab. Berührt man die überschmolzene Masse mit den blätterförmigen Krystallen, so wachsen sie fort, wandeln die Sphärokrystalle bei Berührung bei erhöhter Temperatur um, und zwar zunächst beschleunigt, dann verlangsamt, wie dies auch bei den früher beschriebenen Substanzen der Fall ist.

5) Metachlornitrobenzol. Zwei Modificationen: 1) prismatische bei 44,2 schmelzend, 2) in Nadeln krystallisirende, die sich aus ersterer bei Erhitzen in einem Capillarrohr und Abkühlen in einer Kältemischung bilden (Schmelzpunkt 32,2°) und in die erste von selbst übergehen (labile Form).

6) Tolylphenylketon. Zwei Modificationen: 1) hexagonal hemimorph, Schmelzpunkt 55° (labile Form), 2) monokline Krystalle, Schmelzpunkt 58—59°.

7) Hydrochinon. Zwei Modificationen. Monokline Blättchen und hexagonale Prismen.

8) Paranitrophenol. Zwei Modificationen.

9) Nitrometachlornitrobenzol. Vier Modificationen, drei feste α, β, γ und eine flüssige. α ist monoklin, schmilzt bei 37°. γ ist wahrscheinlich rhombisch, schmilzt bei 38,8° und ist die stabilste Modification, denn in sie verwandeln sich mit der Zeit die beiden anderen.

10) Chlorzink bleibt, wenn es nach dem Schmelzen erstarrt zum grössten Theil amorph, zum Theil bilden sich beim Wiedererwärmen weiter wachsende Sphärokrystalle. Bald bilden sich auch breite Flecken, die beim Erwärmen sich ausbreiten und einer stabileren Form entsprechen.

11) Schwefel. In der beim raschen Abkühlen von geschmolzenem Schwefel sich bildenden zähflüssigen Modification zeigen sich mit der Zeit zweierlei Krystalle, eigenthümlich gebildete einer noch unbekannten Modification, und mehr sphärolitisch ausgebildete der monoklinen. Bei Berührung gehen erstere rasch in letztere über. Beim Erwärmen verschwinden sie zuerst.

12) Möglicherweise gehören hierher auch noch die wasserhaltigen Krystalle der Oxycamphoronsäure, schwefelsauren Magnesia, schwefelsauren Nickeloxyduls und Manganchlorürs, doch ist es schwer zu entscheiden, ob ihre Dimorphie nicht vielleicht durch den verschiedenen Wassergehalt bedingt ist.

Während die polymeren Modificationen sich je nach der Temperatur in jedem Sinne in einander verwandeln lassen, so ist bei den metameren Substanzen eine solche Umwandlung höchstens in einem Sinne möglich.

Es bestehen Substanzen, die drei physikalisch isomere Modificationen von festem Aggregatzustand besitzen, zwei stehen im Verhältniss der Metamerie, die dritte ist mit den beiden anderen polymer (Schwefel).

Specifisches Gewicht.

A. C. Christomanos [1]) beschreibt ein Verfahren zur **Bestimmung des specifischen Gewichtes** zersetzlicher Körper, speziell des Jodtrichlorids. Er findet das spec. Gew. dieses Körpers = 3,1107, möchte aber selbst die Genauigkeit dieser Zahl noch durch weitere Versuche controliren.

F. W. Clarke [2]) gibt specifische Gewichtsbestimmungen einer grossen Anzahl von Salzen mit folgenden Resultaten: Jodsaures Barium BaI^2O^6, 5,2179; 5,1853; 5,2855 bei 18°. — Jodsaures Silber, $AgIO^3$, 5,5475 bei 14,5°. — Jodsaures Blei, PbI^2O^6, 6,1785 bei 19°; 6,1322 bei 21°. — Jodsaures Ammonium, NH^4IO^3, 3,3085 bei 21°; 3,3372 bei 12°,5. — Jodcadmium CdI^2, 5,9857 bei 12°; 5,9738 bei 13,5°. — Jodwismuth, BiI^3, 5,9225 bei 16°; 5,8813 bei 17°,5. — Nickelcyankalium, $K^2NiCy^4 + H^2O$, 1,875 bei 11°;

1) Berl. Ber. **10**, 782.

2) Sill. amer. J. [3] **14**, 281.

1,871 bei 14,5°. — Platinocyankalium, $K^2PtCy^4 + 3H^2O$, 2,5241 bei 13°; 2,4548 bei 16°. — Schwefelcyanammonium, NH^4CyS, 1,299 und 1,316 bei 13°. — Sulfocyanchrom und Kalium, $K^6CrCy^{12}S^{12} + 8H^2O$, 1,7051 bei 17,5°. — Sulfocyanplatin und Kalium, $K^2PtCy^6S^6$, 2,370 bei 19°; 2,342 bei 18°. — Nitroprussidnatrium, 1,6869 bei 25°. — Salpetersaures Nickel $NiN^2O^6 + 6H^2O$, 2,065 bei 14°; 2,037 bei 22°. $ZnN^2O^6 + 6H^2O$, 2,063 bei 13°; 2,067 bei 15°. — $CdN^2O^6 + 4H^2O$, 2,450 bei 14°; 2,460 bei 20°. — $BiN^3O^9 + 5H^2O$ 2,823 bei 13°. Bromsaures Kalium, $KBrO^3$ 3,323 bei 19°. — $AgBrO^3$ 5,1983 bei 16°; 5,2153 bei 18°. — $BaBr^2O^6$ 4,0395 bei 17°; 3,9918 bei 18°. — Unterschwefligsaurer Kalk, $CaS^2O^3 + 6H^2O$ 1,8715 bei 13°; 1,8728 bei 16°. — $SrS^2O^3 + 6H^2O$ 2,1566 und 2,1991 bei 17°. — $BaS^2O^3 + H^2O$ 3,4461 bei 16°; 3,4486 bei 18°. — Wolframsaures Natrium, Na^2WO^4 4,1743 bei 20,5°; 4,1833 bei 18,5°. — $Na^2WO^4 + 2H^2O$ 3,2588 bei 17,5°; 3,2314 bei 19°. — $BaWO^4$ 5,0035 bei 13,5°; 5,0422 bei 15°. — $NiWO^4$ 6,8846 bei 20,5°; 6,8522 bei 22°. — Molybdänsaures Barium, $BaMoO^4$ 4,6589 bei 17,5°; 4,6483 bei 19°. — $SrMoO^4$ 4,1554 bei 20,5°; 4,1348 bei 21°. — Unterphosphorigsaures Barium, $BaP^2H^4O^4$ 2,8718 bei 10°. — $MgP^2H^4O^4 + 6H^2O$ 1,5886 bei 12,5°; 2,8971 bei 17°; 1,5681 bei 14,5°. — Natriummetaphosphat $NaPO^3$ 2,4756 bei 19,5°; 2,4769 bei 18°. — KPO^3 2,2639 und 2,2513 bei 15,5°. Natriumorthophosphat, Na^3PO^4, 2,5111 bei 12°; 2,5362 bei 17,5°. — Natriumpyrophosphat, $Na^4P^2O^7 + 10H^2O$ 1,7726 bei 21°. Chromsaures Magnesium $MgCrO^4 + 7H^2O$ 1,7613 bei 16°. — $(NH^4)^2CrO^4$ 1,9138 und 1,9203 bei 12°. — $(NH^4)^2Cr^2O^7$ 2,1228 bei 16°; 2,1805 bei 17°. — Na^2CrO^4 2,7735 bei 12°; 2,7104 bei 16°,5. — $(NH^4)^2Mg(CrO^4)^2 + 6H^2O$ 1,8278 und 1,8595 bei 16°. — $K^2Mg(CrO^4)^2 + H^2O$ 2,5804 bei 19°; 2,5966 bei 19,5°. — Cr^2Cl^6 2,3572 bei 17,5°; 2,37766 bei 16,5°. — $Mn^2P^2O^7$ 3,5847 bei 20°; 3,5742 bei 26°. — $Mg^2P^2O^7$ 2,598 bei 22°; 2,559 bei 18°. — $Zn^2P^2O^7$ 3,7538 bei 23°; 3,7574 bei 23°. — $Co^2P^2O^7$ 3,746 bei 23°; 3,710 bei 25°. — $Ni^2P^2O^7$ 3,9303 bei 25°; 3,9064 bei 25°. — $Mn^2As^2O^7$ 3,6832 und 3,6927 bei 23°; 3,6625 bei 25°. — $Zn^2As^2O^7$ 4,7034 und 4,6989 bei 21°. — $Mg^2As^2O^7$ 3,7305 bei 15°; 3,7649 bei 18°. — Na^3AsO^4 2,8128 und 2,3577 bei 21°. — $BeSO^4 + 4H^2O$ 1,6743 bei 22°. — $CrK^3C^6O^{12} + 3H^2O$ 2,1039 bei 23°; 2,1464 bei 24°. — $SnCl^2 + 2H^2O$ 2,634 bei 24°. — $HgI^2 + CuI$ 6,1602 bei 15°; 6,1412 bei 13°. — $HgCl^2(NH^4)^2Cr^2O^7H^2O$ 3,2336 bei 21°; 3,2861 bei 23°. — KIO^3 3,802 bei 18°. TeO^2 5,7559 bei 12,5°; 5,7841 bei 14°. — TeO^3 5,0704 bei 14,5°; 5,0794 bei 10,5°. — $BaTeO^4$ 4,5486 bei 10,5°; 4,5305 bei 10°.

Recknagel[1]) beschreibt ein sehr sinnreiches Verfahren um

1) Pogg. Ann. [2] **2**, 291.

rasch das **spec. Gewicht von Gasen** zu bestimmen. Diese Versuche gestatten namentlich in sehr eleganter Weise die Verschiedenheit der spec. Gewichte verschiedener Gase zu demonstriren.

Ueber **Dampfdichtebestimmung** liegt eine grössere Reihe von Abhandlungen vor: J. Habermann [1]) über eine Modification der Dumas'schen Methode der Dampfdichtebestimmung; Victor Meyer [2]), Modification seines im vorigen Jahre beschriebenen Verfahrens; P. Perrenoud [3]), Modification des Victor Meyer'schen Verfahrens der Dampfdichtebestimmung; G. Goldschmiedt und G. Cimician [4]), Modification des Victor Meyer'schen Verfahrens der Dampfdichtebestimmung; Victor Meyer [5]), Bemerkungen zur vorstehenden Abhandlung; A. W. Hofmann [6]), zur Geschichte der Dampfdichtebestimmung, worin A. W. H. zeigt, dass die von Goldschmiedt und Cimician empfohlene Methode von ihm schon seit lange angewendet wurde.

W. Knecht [7]) hat nach der Methode von V. Meyer folgende Dampfdichten bestimmt: Reten 8,28; Stilben 6,42; Fluoren 5,77; Chrysen 7,95.

Auflösung.

J. G. Grenfell [8]), Ueber **übersättigte Salzlösungen.**

D. Gernez [9]) veröffentlicht zwei Abhandlungen: »Ueber den Zustand der Salze in Lösungen« und »Ueber den Einfluss, welche eine mechanische Wirkung auf die Bildung von Hydraten in übersättigten wässerigen Lösungen ausübt«.

F. Quincke [10]) hat die **Cohäsion der Salzlösungen** untersucht und gefunden, dass eine gewisse, wenn auch nicht einfache Beziehung besteht, nicht allein zwischen Concentration und Cohäsion der Lösungen, sondern auch zwischen Moleculargewichten der gelösten Salze und den Cohäsionen von deren Lösungen. Der Randwinkel wässeriger Salzlösungen gegen Glas schwankt zwischen 20 und 30°; während man bisher gewöhnt war, diese Salzlösungen als Glas benetzende Flüssigkeiten aufzufassen und den Randwinkel gleich 0° anzunehmen.

---

1) Wien. Ber. **47,** II. 423; Ann. Ch. **187,** 341.
2) Berl. Ber. **10,** 2068.
3) Ann. Ch. **187,** 77.
4) Wien. Ber. **75,** II. 431; Berl. Ber. **10,** 641.
5) Berl. Ber. **10,** 1070.
6) Berl. Ber. **10,** 962.
7) Berl. Ber. **10,** 2073.
8) R. Soc. Proc. **25,** 124; Phil. Mag. [5] **3,** 304.
9) Compt. rend. **84,** 771; 1389.
10) Pogg. Ann. **160,** 337; 560; vrgl. auch Naturforscher 1877, 271.

Abgesehen von flüchtigen Substanzen, wie HCl, HNO^3 oder NH^3, welche eine Abnahme zeigen, wäscht die Capillarconstante mit zunehmendem Salzgehalt. Viel weniger als diese Constante, welche man als ein Maass der wirklichen Cohäsion der Flüssigkeiten betrachten kann, ändert sich die spec. Cohäsion (das Product des Radius der Capillarröhre und der Steighöhe, dividirt durch den Cosinus des Randwinkels) mit der Concentration. Diese specifische Cohäsion nimmt im Allgemeinen mit der Concentration ab, die Abnahme scheint am auffallendsten bei Salzen mit grossem Aequivalentgewicht, während bei den wässerigen und alkoholischen Lösungen der Chloride mit kleinem Aequivalentgewicht (2LiCl, $2NH^4Cl$, $MgCl^2$) sich sogar eine Zunahme zeigt. Aequivalente Mengen verschiedener Chloride (von gleichem Gehalt an Chloratomen) zu derselben Menge Wasser oder Alkohol gebracht, geben Salzlösungen von nahezu gleicher Cohäsion oder Oberflächenspannung, welche nahezu proportional der Anzahl zugesetzter Salzäquivalente zunahm.

G. Uzielli[1]) untersuchte die **Lösungsstreifen** von Kalium-Chrom-Alaun.

Ueber die Bestimmung der in **Wasser gelösten Gase**. J. W. Thomas[2]).

Aus einer grösseren Anzahl von Versuchen über **Absorption von Gasen durch Salzlösungen** zieht J. J. Mackenzie[3]) folgende Schlüsse: Salzlösungen absorbiren stets weniger Kohlensäure als Wasser. — Je concentrirter die Salzlösung ist um so weniger Gas wird absorbirt, und zwar nimmt mit zunehmendem Salzgehalt die Absorption zuerst schnell, dann langsam ab und scheint sich asymptotisch einem Minimum zu nähern. — Für verschiedene Salzlösungen ist der Einfluss des Salzes verschieden und zwar liegt die Absorption beim Chlorkalium nicht, wie sein Moleculargewicht, zwischen der beim Chlornatrium und Chlorammonium und die Absorption beim Chlornatrium ist geringer als beim Chlorbarium und Chlorcalcium. — Mit den Temperaturen ändert sich der Absorptionscoëfficient bei Salzlösungen in nahezu derselben Weise, wie beim Wasser.

Diffusion.

G. Quincke[4]) hat um zu constatiren ob **Glas für Gase undurchdringlich** sei, in geschlossenen Röhren einerseits Zinkstaub mit

1) Groth's Z. **1**, 401.
2) Ch. News **36**, 37.
3) Pogg. Ann. [2] **1**, 438.
4) Pogg. Ann. **160**, 118.

conc. Schwefelsäure, anderseits Kalkspath mit conc. Schwefelsäure viele Jahre in Berührung gelassen und von Zeit zu Zeit sowohl den Druck der in den Röhren herrschte als auch das Gewicht der Röhren bestimmt. In den mit Zink und Schwefelsäure beschickten Röhren betrug der Druck am ersten Tage zwischen $1^1/_2$ und 10 Atmosphären nach 5 Monaten 27 bis 54 Atm. und nach 17 Jahren 25 bis 126 Atm. während die Gewichte der Röhren ganz constant blieben (bis auf 0,1 Mmgr.). Die Versuche mit kohlensaurem Kalk und Schwefelsäure ergaben ähnliche Resultate. Berthelot[1]) macht hiezu einige Bemerkungen, die sich auf die Verlangsamung der Reaction zwischen Zink und Schwefelsäure beziehen.

Franz Exner[2]) berichtet über die **Diffusion der Dämpfe** durch Flüssigkeitslamellen, J. Puluj[3]) über die Diffusion der Dämpfe durch Thonzellen.

Wärme.

Specifische Wärme und Wärmeleitung.

Bez. **specifischer Wärme und Wärmeleitung** kann auf folgende Abhandlungen verwiesen werden: J. Montier, über einen Beweis des Dulong-Petit'schen Gesetzes[4]); über den Wasserdampf[5]); über den Ozon[6]); über die Verdampfungswärme[7]); über das Wasserstoffhyperoxyd[8]); über die nicht umkehrbaren Transformationen[9]); A. Wüllner[10]), über die specifische Wärme des Wassers; Eilhard Wiedemann[11]), über die specifische Wärme der Dämpfe und ihre Aenderung mit der Temperatur; H. Kayser[12]), Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärmen für Luft bei constantem Druck und constantem Volumen durch Schallgeschwindigkeit; W. M. Hicks[13]), über die specifische Wärme der Gase; Joh. Rushton Harrison[14]), Experimentaluntersuchungen über die supponirte Diathermansie des Steinsalzes; A. Winkelmann[15]), über die Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung von Luft und Wasserstoff.

1) Ann. chim. phys. [5] **12,** 310.
2) Wien. Ber. **75,** II. 263.
3) Wien. Ber. **75,** II. 401.
4) Bull. d. l. Soc. Philomat. [7] **1,** 3—6.
5) l. c. 7—9.
6) l. c. 9—12.
7) l. c. 17—19.
8) l. c. 19—21.
9) l. c. 39—41; Pogg. Beibl. **1,** 344.
10) Pogg. Ann. [2] **1,** 592.
11) Pogg. Ann. [2] **2,** 195.
12) Pogg. Ann. [2] **2,** 218.
13) Phil. Mag. [5] **4,** 80.
14) Phil. Mag. [5] **3,** 424.
15) Pogg. Ann. [2] **1,** 63.

J. Violle[1]) hat die **spec. Wärme des Platins** zwischen 0° und 1200°, sowie dessen **Schmelzpunkt** und die **latente Wärme des flüssigen Platins** bestimmt. Die spec. Wärme berechnet sich aus der Formel $\gamma_t = 0{,}0317 + {,}\ 0{,}000012t$ und dies gibt $\gamma_{100} = 0{,}0329$, $\gamma_{500} = 0{,}0377$, $\gamma_{1000} = 0{,}0437$ und $\gamma_{1200} = 0{,}0461$. Um den Schmelzpunkt zu bestimmen, wurde die Wärme gemessen, welche eine geringere Menge eben erstarrtes Platin beim Abkühlen auf 15° abgab. Der Schmelzpunkt ergab sich aus 5 Versuchen bei 1779°; offenbar etwas zu hoch, weil die spec. Wärme des Platins in der Nähe des Schmelzpunktes wahrscheinlich grösser ist als die Werthe, welche der Rechnung zu Grunde gelegt wurden. Um die latente Wärme des geschmolzenen Platins zu bestimmen, wurde gemessen wie viel Wärme ein geringeres Quantum desselben beim Erstarren und Abkühlen auf 15° ergab. Dieselbe berechnet sich aus 4 Versuchen zu 27,18.

Pfaundler[2]) macht Mittheilung über eine von Ernest Lecher ausgeführten Untersuchung über die Wärmecapacität der Mischungen von Methylalkohol und Wasser, aus welcher hervorgeht, dass einige dieser Gemische noch grössere spec. Wärme besitzen, als Wasser und verdünnter Methylalkohol, also die grösste bisher bekannte unter allen Körpern mit Ausnahme des Wasserstoffs.

J. C. Marignac[3]) bestimmte die specifischen Wärmen einer grösseren Anzahl von Salzlösungen. Er gab den Lösungen verschiedene Concentrationen. In den meisten Fällen dienten nur Lösung die auf 2 Mol. KCl und äquivalenter Mengen anderer Salze je 50, 100 oder 200 Mol. H^2O enthielten. Wir können umsomehr darauf verzichten, die aus diesen Beobachtungen gezogenen Schlüsse hier zu reproduciren, als sich eine Zusammenstellung der Resultate in Pogg. Beibl. **1,** 28 findet.

Auf eine Abhandlung von C. Puschl[4]) über den **inneren Zustand und die latente Wärme der Dämpfe** sei verwiesen, ebenso auf eine Abhandlung von Ludwig Boltzmann[5]) über eine neue Bestimmung einer auf die **Messung der Molecüle** Bezug habenden Grösse aus der Theorie der Capillarität.

1) Compt. rend. **85**, 543.
2) Wien. Anz. 1877, 224.
3) Arch. sc. ph. nat. **55**, 113; Ann. chim. phys. [5] **8**, 410.
4) Wien. Ber. **75**, II. 745.
5) Wien. Ber. **75**, II. 801.

Temperaturbestimmung. Schmelzpunkte.

E. S. Dragoumis [1]) schlägt vor, um rasch die Temperatur irgend eines Gegenstandes (Flüssigkeit, Gas etc.) zu bestimmen, zwei Thermometer von denen das eine höher, das andere weniger hoch erhitzt ist als der betreffende Gegenstand in denselben zu bringen. Das Mittel der nach einiger Zeit zu beobachtenden Temperaturangaben beider Thermometer ist die wahre Temperatur. Da Vrf. weitere Mittheilung über diese Methode der Temperaturbestimmung verspricht, so begnügen wir uns mit dieser kurzen Notiz.

Zur directen Messung von **Flammentemperaturen** bedient sich F. Rosetti [2]) eines Eisenplatin-Elementes, bestehend aus zwei in Porzellanröhrchen eingeschlossenen 0,3 Mm. dicken Drähten, deren hervorragenden Enden auf etwa 2 Mm. lang vereinigt und hier mit zusammengesintertem Kaolin bedeckt sind. Die freien Enden der beiden Drähte sind an dicke Kupferdrähte gelöthet, welche zum Galvanometer führen. Die Graduation des Instruments wurde für niedrigere Temperaturen mittelst des Thermometers, für höhere, aber nicht über 825° reichende, mittelst des Calorimeters erzielt. Da von der aus den Bestimmungen sich ergebenden Curve namentlich der letztere Antheil fast geradelinig ist, so glaubt Rosetti die Curve in diesem Sinne ohne grösseren Fehler verlängern zu können. In der durch Luftzutritt entleuchteten, etwa 17 Ctm. langen Flamme eines Bunsenbrenners, wurde im farblosen Flammenmantel eine höchste Temperatur von 1350° und für die violette Zone 1250° gefunden, während die innere blaue Flamme 1200° nicht erreichte. In dem 7 Ctm. langen, dunklen Flammenkegel beobachtete man 1 Ctm. oberhalb der Brenneröffnung etwa 250°, 2 Ctm. oberhalb etwas über 400° und so erhält sich die Temperatur bis zu 4—5 Ctm. Höhe, während bei 6 Ctm. Höhe dieselbe 650° erreichte. Die folgenden, in einem unten geschlossenen Bunsenbrenner verbrannten Mischungen von Gas und atmosphärischer Luft ergaben die beigesetzten Temperaturen für den heissesten Theil der Flamme:

1 Vol.	Gas	und	2	Vol. Luft	1260°
»	»	»	2½	» »	1150°
»	»	»	3	» »	1116°

Eine Mischung, welche 4 Volumen Luft enthält, brennt in einem Bunsenbrenner nicht mehr, wohl aber in einem Leuchtbrenner. Die

1) Berl. Ber. **10,** 1648.

2) Gaz. ch. it. **7,** 422; Berl. Ber. **10,** 2054.

fächerförmige Flamme ergab ein Maximum von 958°. Mischungen von Gas und Kohlensäure, im unten geschlossenen Bunsenbrenner verbrannt, ergaben im heissesten Theil einer 7 Ctm. hohen Flamme die folgenden Temperaturmaxima:

1 Vol.	Gas	und	1,5	Vol.	CO^2	1000°
»	»	»	2	»	»	860°
»	»	»	3	»	»	780°.

Eine Mischung mit 4 Vol. Kohlensäure brennt nur in Berührung mit einer Flamme.

T. Carnelly[1]) schlägt **zur Bestimmung hochliegender Schmelzpunkte** eine Methode vor, die auf der Annahme beruht, dass wenn drei Metallsalze A, B und C, welche bei verschiedenen Temperaturen schmelzen, A vor B, und B vor C, auf einem kalten blanken Eisenblock in einer Muffel erhitzt werden, und wenn x die Zahl der Secunden vorstellt, welche zwischen dem Schmelzen vor A und B verfliessen und y die Zahl der Secunden zwischen dem Schmelzen von A und C, dann ist das Verhältniss $\frac{y}{x}$ constant, und unabhängig von der Temperatur der Muffel, falls dieselbe nur bedeutend höher liegt, als der Höchste der drei Schmelzpunkte. In 16 Experimenten mit Schwefel, salpetersaurem Silber und salpetersaurem Kalium, war das Verhältniss, bei ganz verschiedenen Temperaturen 2,67, 2,68 2,81, 2,80, 2,72, 2,67, 2,67, 2,56, 2,62, 2,58, 2,87, 2,65 2,88, 2,71, 2,91. Durchschnittlich 2,72. Wird das mit verschiedenen Salzen erhaltene Verhältniss auf eine bestimmte Scala reducirt, z. B. durch Benennen des Verhältnisses zwischen Schwefel und salpetersaurem Kalium und eines dritten Salzes mit einer bestimmten Zahl, so ist der Werth für das dritte Salz constant und nicht bedingt durch die ersten zwei Salze. Zeitwerthe werden auf diese Weise erhalten für S, $AgNO^3$, KNO^3, $KClO^3$, TlCl, $PbCl^2$, KI, KCl und Na^2CO^3. So z. B. verliefen in 4 Versuchen 27, 39, 45 und 62 Secunden zwischen dem Schmelzen von Schwefel und salpetersaurem Silber, und 72, 106, 120 und 170 zwischen Schwefel und Salpeter. Wird ein bestimmter Werth, 10, für das erste Verhältniss gesetzt, dann wird das letztere constant, nämlich 26,7, 27,2 und 26,7 Secunden, im Durchschnitt 26,4, der Zeitwerth für KNO^3.

32 ist der Zeitwerth für $KClO^3$, 45 für TlCl, 59 für $PbCl^2$, 115 für KI, 197 für KCl und 285 für Na^2CO^3. Von der Gleichung $\frac{y}{x} = r$, in welcher r das experimentell ermittelte Verhältniss bezeichnet, lässt sich der Zeitwerth berechnen. So z. B. mit S, $AgNO^3$

---

1) Ch. Soc. J. 1877, **1**, 365.

und $KClO^2$, wenn r = 2,72, oder $\frac{y}{x} = 2,72$. Daher wenn x = 10, so ist y = 27,2, der Zeitwerth. Durch Bestimmung der Schmelzpunkte der obengenannten 9 Salze, und Berechnen ihrer Zeitwerthe, lassen sich dann die Schmelzpunkte anderer Salze erhalten.

Neue Methode die **Schmelzpunkte der Metalle**, sowie auch anderer, die Wärme schlecht leitender Stoffe mit Genauigkeit zu bestimmen, (Himly [1])).

A. Bayer [2]) gibt folgende **Zusammenstellung von Schmelzpunkten:**

		Anzahl der C-Atome.		Schmp.	
Normale Bernsteinsäure	$C^4H^6O^4$	4	—	180°	—
Normale Brenzweinsäure	$C^5H^8O^4$	—	5	—	97°
Adipinsäure	$C^6H^{10}O^4$	6	—	148°	—
α-Pimelinsäure	$C^7H^{12}O^4$	—	7	—	103°
Korksäure	$C^8H^{14}O^4$	8	—	140°	—
Azelaïnsäure	$C^9H^{16}O^4$	—	9	—	106°
Sebacinsäure	$C^{10}H^{18}O^4$	10	—	127°	—
Brassylsäure	$C^{11}H^{20}O^4$	—	11	—	108°

Während die Schmelzpunkte der Säuren mit graden Anzahlen von C-atomen höher als die derjenigen mit ungeraden Anzahlen liegen, fallen die Schmelzpunkte der geraden Säuren mit steigendem C-gehalt, während die der ungeraden steigen. Aehnliche Relationen treten bei den Fettsäuren hervor.

	Anzahl der C-atome.		Schmp.	
Normale $C^2H^4O^2$	2	—	+ 17°	—
$C^3H^6O^2$	—	3	—	erstarrt bei — 21° nicht.
$C^4H^8O^2$	4	—	0°	—
$C^5H^{10}O^2$	—	5	—	erstarrt bei — 16° nicht.
$C^6H^{12}O^2$	6	—	— 2°	—
$C^7H^{14}O^2$	—	7	—	— 10,5°
$C^8H^{16}O^2$	8	—	+ 16°	—
$C^9H^{18}O^2$	—	9	—	+ 12°
$C^{10}H^{20}O^2$	10	—	+ 30°	—
$C^{16}H^{32}O^2$	16	—	+ 62°	—
$C^{17}H^{34}O^2$	—	17	—	+ 59,9°
$C^{18}H^{36}O^2$	18	—	+ 69,2°	—

1) Pogg. Ann. **160**, 102. 2) Berl. Ber. **10**, 1286.

Verdampfung, Destillation, Siedepunkte.

Eine Abhandlung von A. Ritter [1]), »Beitrag zur **Lehre von den Aggregatzuständen**« enthält eine neue, höchst interessante Auffassung der Erscheinung des Uebergangs von einem Aggregatzustand in einen andern. Wir können mit Rücksicht auf den rein physikalischen Charakter der ganzen Abhandlung nur darauf verweisen.

P. T. Main [2]) beschreibt ein Verfahren um die **Siedepunkte von Flüssigkeiten** zu bestimmen, wenn nur kleine Mengen zu Gebote stehen. Ein auf einem ähnlichen Prinzipe beruhendes Verfahren beschreiben Al. Handl und Richard Pribram [3]).

Bei einer grösseren Anzahl von Versuchen der Destillation von mit Wasser nicht mischbaren Substanzen durch eingeleiteten Wasserdampf fand A. Naumann [4]), dass bei constanter Siedetemperatur die Bestandtheile des Destillats in einem constanten Mengenverhältniss stehen. A. N. fand weiter, dass das in den bekannten, aus der normalen Dampfdichte abgeleiteten, Moleculargewichten ausgedrückte Mengenverhältniss der beiden überdestillirendem Bestandtheile gleich ist dem Verhältniss der Dampfspannungen der beiden Gemengtheile bei der im Dampfgemenge gemessenen Siedetemperatur. Darauf gründet A. N. eine **Moleculargewichtsbestimmung** [5]). Die oben erwähnten Versuche sind ausgeführt mit Benzol, Toluol, Xylol, Terpentinöl, CCl^4, Nitrobenzol, Aethylbromid, Aethylbenzoat und Naphtalin.

M. Avenarius [6]) veröffentlicht eine längere Abhandlung über die Ursachen, welche die **kritische Temperatur** bedingen. W. N. Hartley [7]) hat sich gleichfalls mit der kritischen Temperatur beschäftigt und gezeigt, dass dieselbe für Kohlensäure, welche in Mineralien eingeschlossen ist, sich zwischen den Grenzen 26° und 33,7° bewegt.

Während A. Bouvet [8]) selbst bei Anwendung eines Drucks von 3739 Atm. (berechnet) Sauerstoff und Wasserstoff nicht verflüssigen konnte, haben Raoul Pictet einerseits und L. Cailletet andererseits die **Verflüssigung von Sauerstoff** [9]), Wasserstoff und Stickstoff [10]) zu Stande gebracht und ist es Letzterem auch gelungen,

1) Pogg. Ann. [2] **2**, 273.
2) Ch. News **35**, 59; Pogg. Beibl. **1**, 277.
3) Wien. Ber. **76**, II, 7.
4) Berl. Ber. **10**, 1421; 1819; 2014.
5) Berl. Ber. **10**, 2099.
6) Mel. ph. ch. **9**, 647.
7) Pogg. Beibl. **1**, 110; vrgl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1876, 42.
8) Compt. rend. **85**, 681; 1083.
9) Compt. rend. **85**, 1212 u. ff.; dieser Ber. pag. 10.
10) Compt. rend. **85**, 1270; vgl. diesen Ber. pag. 2; 23.

Kohlenoxyd [1]) und Stickstoffoxyd [2]) zu verflüssigen. Berthelot, St. Claire Deville, Jamin, Dumas und Regnault [3]) haben zu den Mittheilungen der genannten Beobachter einige Bemerkungen gemacht auf die verwiesen sei.

L. Troost und P. Hautefeuille [4]), haben gelegentlich eine Untersuchung über die Gesetze der **Zusammendrückbarkeit einiger Gase** und über ihre Ausdehnungscoëfficienten, für Chlorsilicium (Sdp. 59°) Chlorkohlenstoff (Sdp. 78,1°) und Phosphortrichlorid (Sdp. 78°) die betreffenden Werthe bestimmt. Für $SiCl^4$ ergab sich z. B., dass bei 100° C das Produkt aus dem Druck p in das Volumen v bei einem Drucke von 756,83 Mm. 207,085, bei einem Drucke von 222,82 Mm. 214,389 betrug, also sehr mit abnehmendem Drucke zunahm; ein ähnliches Resultat ergab sich bei 180°, doch war hier die Aenderung des Produktes, d. h. die Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze geringer. Ganz Aehnliches zeigte sich auch für Chlorkohlenstoff und PCl^3. Es betrug die Differenz zwischen dem berechneten und gefundenen Volumen beim Uebergang von einem Druck einer halben Atmosphäre zu dem einer Atmosphäre in Procenten des ganzen Volumens, bei:

	100°	180°
Chlorsilicium	2,07	0,455
Chlorkohlenstoff	1,38	1,367
Phosphortrichlorid	—	1,548

Dabei entsprechen die Differenzen stets einer Concentration. Für die Ausdehnungscoëfficienten ergaben sich bei:

	zwischen 100 u. 125°	125 u. 130°.
$SiCl^4$	0,00449	0,00399
PCl^3	0,00489	0,00417
CCl^4	0,00470	0,00414.

Die bei gleichem Druck zwischen verschiedenen Temperaturgrenzen bestimmten Ausdehnungscoëfficienten nehmen also mit der Temperatur ab. Aus dem Obigen folgt unmittelbar, dass zur Dampfdichtebestimmung keine Methoden benutzt werden können, bei denen der Dampf mit einem permanenten Gase gemischt ist. Hiezu bemerkt E. Wiedemann [5]), dass vielleicht ein Theil der Aenderung der Ausdehnungscoëfficienten mit der Temperatur, der Aenderung der Vaporhäsion zuzuschreiben ist.

A. Winkelmann [6]) hat auf indirectem Wege das **Kopp'sche**

---

1) Compt. rend. **85,** 1212.

2) Compt. rend. **85,** 1016; vrgl. diesen Ber. pag. 25.

3) Compt. rend. **85,** 1217 u. ff.; 1017; vrgl. auch diesen Ber. p. 10 u. ff.

4) Compt. rend. **83,** 333; Naturf. 1877, 254.

5) Pogg. Beibl. **1,** 114.

6) Pogg. Ann. [2] **1,** 430.

Gesetz betr. die Siedepunkte homologer Substanzen als allgemeingültig verwiesen. Der Ausdruck des Kopp'schen Gesetzes ist: $T^2-T^1=T^3-T^2=T^4-T^3=A$ und $t^2-t^1=t^3-t^2=t^4-t^3=a$, wo T^1 T^2 etc. die Siedepunkte beim Druck P und t^1 t^2 etc. die entsprechenden Siedepunkte beim Druck p bedeuten. Aus diesen Gleichungen ergibt sich aber auch noch eine andere Beziehung, nämlich $T^2-t^2=T^1-t^1+A-a$; $T^3-t^3=T^2-t^2+(A-a)=T^1-t^1+2(A-a)$; $T^4-t^4=T^3-t^3+(A-a)=T^1-t^1+3(A-a)$. Bezeichnet man $T^1-t^1=d$ und $A-a=c$ so gelten die Gleichungen:

$$\text{II}\begin{cases}T^1-t^1=d & T^3-t^3=d+2c\\ T^2-t^2=d+c & T^4-t^4=d+3c \text{ etc.}\end{cases}$$

Die Temperaturdifferenzen auf der linken Seite des Gleichheitszeichens bilden also eine arithmetische Reihe. »Geht man bei einer Reihe homologer Flüssigkeiten von Temperaturen, die gleichen Spannkräften angehören, aus, so bilden die Temperaturdifferenzen, welche gleichen Druckdifferenzen entsprechen, eine arithmetische Reihe.« A. W. zeigt nun, dass wenn $c=o$ oder $A=a$ das Dalton'sche Gesetz allgemein sein müsste, was nach den bekannten Untersuchungen Landolts aus dem Jahre 1868 nicht der Fall ist. Dass e nicht negativ sein kann, ergibt sich daraus, dass der Werth $d+(n-1)$ c nie negativ sein kann, denn sonst würde der Fall eintreten, dass $T^n-t^n=d+(n-1)c$ negativ wäre, dass also eine Flüssigkeit mit ziemlich hohem Moleculargewicht (bei der n sehr gross ist) bei höherem Druck T^n niederer siede als bei niederem Druck t^n. Es ergiebt sich also unbedingt, dass c positiv sein muss. A. W. zeigt nun, dass in der That aus den Versuchen Landol'ts die Gültigkeit der Gleichungen II gefolgert werden könne. Die Werthe von T^n-t^n bilden bei Ameisensäure bis Valeriansäure in der That eine arithmetische Reihe (wenn der Druck zwischen 60 und 30 Mm. schwankt), wie aus folgenden Zahlen sich ergibt.

				berechn.	Diff.
T^n-t^n	ist für	Ameisensäure	14,0°	14,3	— 0,3
»	»	Essigsäure	16,9°	16,3	+ 0,6
»	»	Propionsäure	17,7°	18,3	— 0,6
»	»	Buttersäure	20,9°	21,3	+ 0,6
»	»	Valeriansäure	22,2°	22,3	— 0,1

Dass die Untersuchung der Substanzen in dieser Richtung genauere Resultate geben muss, als die Vergleichung der Siedepunkte verschiedener Flüssigkeiten wird eingehend von A. W. erörtert. Wir verweisen darauf.

A. Saytzeff [1]) gilbt folgende Zusammenstellung von **Siedepunkten:**

1) Ann. Ch. **184**, 179.

	Sdp.			Sdp.	
$(CH^3)^2 \; C^3H^5 \rangle COH$	119,5°	Diff. 18°	$CH^3 \; (C^3H^5)^2 \rangle COH$	158,4°	Diff. 18,9°
$(CH^3)^2 \; C^3H^5 \rangle COAc$	137,5°		$CH^3 \; (C^3H^5)^2 \rangle COAc$	177,3°	

$(C^3H^5)^2{=}CHOH$	151°	Diff. 18,4°
$(C^3H^5)^2{=}CHOAc$	169,4°	

	Sdp.	Diff.		Sdp.	Diff.
Trimethylcarbinol	82,9°	36,6°	Trimethylcarbinolacetat	96°	41,5°
Dimethylallylcarbinol	119,5°	38,9°	Dimethylcarbinolacetat	137,5°	39,8°
Methyldiallcarbinol	158,4°		Methyldiallcarbinolacet.	177,3°	

Dimethylcarbinol	82,5°	68,5° = 2×34,25°
Diallylcarbinol	151°	
Dimethylcarbinolacetat	93°	76,4° = 2×38,2°
Diallylcarbinolacetat	169,4°	

W. Staedel[1]) macht auf einige **Regelmässigkeiten in den Siedepunkten der gechlorten Aethane** aufmerksam. Seitdem St. durch Einwirkung von Chlor auf bei 74° siedendes, reines Trichloräthan oder Dichloräthylidenchlorid das bei 127.5° (uncorr.) siedendes Tetrachloräthan dargestellt hat, ist die Reihe der, nach unseren heutigen Anschauungen, theoretisch möglichen Chlorderivate des Aethans complet. Es ist wohl schon des Oefteren versucht worden, eine Beziehung der Siedepunkte dieser Chlorverbindungen unter einander aufzufinden; anscheinend jedoch vergeblich. Und doch existirt eine Regelmässigkeit in diesen Siedepunkten von überraschender Einfachheit.

An sich interessant, gewinnt diese Thatsache durch ihre Form eine erhöhte Bedeutung, weil sie uns den Weg zeigt, auf welchem Gesetzmässigkeiten oder Regelmässigkeiten unter den Siedepunkten auch anderer Gruppen von Verbindungen nachgegangen werden könnte.

Die folgende Zusammenstellung ist ohne Commentar verständlich.

		Differenz	
C^2H^5Cl	$CH^2Cl{-}CH^2Cl$		Bei Uebergang der ersten Verticalreihe in die zweite findet Umwandlung von CH^3 in CH^2Cl statt.
12°	84°	72°	
$CH^3{-}CHCl^2$	$CH^2Cl{-}CHCl^2$		
58°	140°	56°	
$CH^3{-}CCl^3$	$CH^2Cl{-}CCl^3$		
74°	128°	54°	

1) Berl. Ber. **11**, 746.

		Differenz	
$CH^2Cl_CH^3$	$CHCl^2_CH^3$	Differenz	Das Gemeinsame dieser Uebergänge ist die Verwandlung von CH^2Cl in $CHCl^2$.
12°	58°	46°	
$CH^2Cl_CH^2Cl$	$CHCl^2CH^2Cl$		
84°	114°	30°	
$CH^2Cl_CHCl^2$	$CHCl^2_CHCl^2$		
114°	147°	33°	
$CH^2Cl_CCl^3$	$CHCl^2_CCl^3$		
128°	158°	30°	

$CHCl^2_CH^3$	$CCl^3_CH^3$	Differenz	Das Gemeinsame dieser Uebergänge ist die Verwandlung von $CHCl^2$ in CCl^3.
58°	74°	16°	
$CHCl^2_CH^2Cl$	$CCl^3_CH^2Cl$		
114°	128°	14°	
$CHCl^2CHCl^2$	$CCl^3_CHCl^2$		
147°	158°	11°	
$CHCl^2_CCl^3$	$CCl^3_CCl^3$		
158°	182°	24°	

Aehnliche Beziehungen finden sich bei den gechlorten Propanen. Wie bei den genannten Chlorverbindungen, so tritt eine annähernd gleiche Siedepunktverschiebung bei Ueberführung von CH^3 in CH^2Cl oder CH^2 in $CHCl$, welche Gruppen Bestandtheile verschiedenartigster Verbindungen sein können auch noch in vielen andern Fällen ein, was durch nachfolgende Beispiele erhärtet werden mag.

Umwandlung von CH^3 in CH^2Cl.

		Differenz
Propylalkohol	$CH^2Cl_CH^2_CH^2OH$	
98°	160°	62°
Aethylalkohol	CH^2ClCH^2OH	
78°	128°	50°
Aethylbromid	Aethylenchlorobromid	
39°	108°	69°
Propylenchlorhydrin	β-Dichlorhydrin	
127°	182°	55°
Propylenglycol	Monochlorhydrin	
188°	227°	39°
Isopropylalkohol	α-Dichlorhydrin	
82°	174°	2×46°
$CH^3_CHCl_O_C^2H^5$	$CH^2Cl_CHCl_O_C^2H^5$	
98—99°	145°	46°
$CH^3_CH^2_O_CHCl_CCl^3$	$CH^2Cl_CH^2_O_CHCl_CCl^3$	
190°	235°	45°

Umwandlung von CH^2 in $CHCl$.

Propylalkohol	Propylenchlorhydrin	
98°	127°	29°

$CH^2Cl_CH^2OH$	$CH^2Cl_CHCl_CH^2OH$	
160°	182°	22°
Trimethylenalkohol	$CH^2OH_CHCl_CH^2OH$	
216°	235°	19°
$CH^3_CH^2_O_C^2H^4Cl$	$CH^3_CHCl_O_C^2H^4Cl$	
98—99°	98—98°	18°

Hieran reihen sich nun einige chlorfreie Verbindungen an.

	Essigsäure	Methylessigsäure	Dimethylessigsäure	Trimethylessigsäure
	119°	140°	154°	161°
Differenzen	21°	14°	7°	
	Carbinol	Methylcarbinol	Dimethylcarbinol	Trimethylcarbinol
	67°	78°	82°	82°
Differenzen	11°	4°	0°	

Die Analogie dieser Fälle z. B. mit

	CH^3	CH^2Cl	$CHCl^2$	CCl^3
	$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
	CH^2Cl^2	$CHCl^2$	$CHCl^2$	$CHCl^2$
	58°	114°	147°	158°
Differenz	56°	33°	11°	

springt in die Augen.

Sodann sehen wir in den verschiedensten Körpergruppen einer Verwandlung von $CH^3_CH^2$ in $(CH^3)^2{=}CH$ eine bestimmte, annähernd jedoch nicht ganz gleiche Siedepunktserhöhung entsprechen.

1) Alkohole.

Propylalkohol	Isobutylalkohol	Differzenz
98°	109°	9°
norm. Butylalkohol	$(CH^3)^2{=}CH_CH^2_CH^2OH$	
117°	128°	11°
secund. Butylalkohol	Methylisopropylalkohol	
99°	108°	9°

2) Säuren.

Propionsäure	Isobuttersäure	
141°	154°	13°
norm. Buttersäure	Isopropylessigsäure	
163°	175°	12°
Valeriansäure	Isobutylessigsäure	
185°	199°	14°

3) Ketone.

Aethylmethylketon	Isopropylmethylketon	
81°	93.5°	12.5
Diäthylketon	Diisopropylketon	
104°	126₀	2 × 11°

4) Aldehyde.

Propylaldehyd	Isobutylaldehyd	
38°	61°	12°
norm. Butylaldehyd	Isopropylacetaldehyd	
75°	92°	17°

Es ist bekannt, dass A. Naumann seiner Zeit eine Zusammenstellung von Siedepunkten gegeben hat, die der hier ausgeführten ähnlich ist und dass Er aus derselben einige Schlüsse gezogen hat, auf die Natur der Umstände, welche die Siedepunkte der Stoffe beeinflussen. Seine auf mechanische Prinzipien gegründete, hieran sich anschliessende Erklärung gewisser Siedepunktsbeziehungen hat, wie es scheint vielfach Anklang gefunden und ist neuerdings von einer Autorität ersten Ranges adoptirt worden.

Schwer möchte es nun fallen diese Naumann'sche Erklärung auf die oben gezeigten Beziehungen unter den Siedepunkten der Chlorderivate des Aethans anzuwenden. Bei den isomeren Verbindungen dieser Gruppe liegt der Siedepunkt um so höher je symmetrischer die Chloratome auf die beiden Kohlenstoffatome vertheilt sind. Es ist nicht einzusehen, wie hier der Unterschied einer einfachen Kette von einer Verzweigung von Seitenketten sich bethätigen soll. Ebenso wenig lässt sich, ohne eine immerhin gewagte Hypthese, einsehen, wie durch die eine oder andere Anordnung der Atome in den Molekülen der isomeren Chlorverbindungen eine häufigere oder seltenere Berührung der ungleichartigen Atome der Einzelnmolekülen veranlasst sein soll. Der Naumann'sche Versuch der mechanischen Erklärung jener Siedepunktsbeziehungen, unstreitig recht geistreich, vermag die hier vorliegenden Verhältnisse nicht zu erklären.

Ohne selbst einen neuen Versuch zur Erklärung unternehmen zu wollen, möchte St. doch auf einen Umstand mehr Gewicht legen, als bisher geschehen ist und der wohl geeignet erscheint den Weg zu zeigen auf welchem eine mechanische Erklärung der Siedepunktsbeziehungen möglicher Weise einmal versucht werden könnte.

Wir sehen aus den oben citirten Fällen, dass (setzen wir die supponirte genetische Beziehung als gegeben voraus) die Ueberführung einer Atomgruppe, die ein Bestandtheil der verschiedenartigsten Verbindungen sein kann, z. B. CH^3 in eine andere z. B. CH^2Cl oder CH^2CH^3 einer gewissen Siedepunktsverschiebung der betreffenden Verbindungen entspricht, in deren Molekel diese Umwandlung sich vollzogen hat. Die Umwandlung von CH^3 in CH^2CH^3 entspricht im Allgemeinen einer Siedepunktserhöhung von 20°, die Umwandlung von CH^3 in CH^2Cl von ca. 50—70°, die Umwandlung von CH^2Cl in $CHCl^2$ von 30, diejenige von $CHCl^2$ in CCl^3 von 15°. Lassen wir ganz bei Seite, dass die Zahlen 15, 30 und 60, ferner die Zahlen

7, 14 und 21 untereinander in einem einfachen Verhältnisse stehen, so drängen sich doch noch eine Reihe von wichtigeren Fragen auf. Die enge Grenze, welche den Mittheilungen an der citirten Stelle gesteckt sein muss, verbieten ein näheres Eingehen auf diese letzteren. St. behält sich vor dieselben später und an einer anderen Stelle zu diskutiren und will nur noch bemerken, dass, wenn eine experimentelle Lösung der hierdurch vorgezeichneten Probleme überhaupt möglich ist, dieselbe wohl aus naheliegenden Gründen am besten mit Hülfe der Chlorderivate des Aethans angebahnt werden kann.

F. D. Brown [1]) hat die **Dampftensionen** von Propyljodid und Isopropyljodid, sowie deren spec. Gew. bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Indem wir bezüglich der Beschreibung der Apparate und der Ausführung der Versuche auf die Abhandlung verweisen, beschränken wir uns auf die Anführung der die theoretisch wichtige Resultate zusammenfassenden Tabelle. Dieselbe enthält in der ersten Col. die Dampftensionen, in der zweiten und dritten Col. die denselben entsprechenden Temperaturen für Propyl- und Isopropyljodid, in der 4. und 5. Columne die den betreffenden Temperaturen der Col. 2 und 3 entsprechenden spec. Gew. von Propyl- und Isopropyljodid.

I. Tension.	II. Sdp. des Propyljodids.	III. Sdp. des Isopropyljodids.	IV. Spec. Gew. des Propyljodids.	V. Spec. Gew. des Isopropyljodids.	VI. Differenz von IV. u. V.
200	62,37°	50,50°	1,66704	1,64590	0,02114
300	73,51	61,33	1,64493	1,62395	0,02134
400	81,95	69,70	1,62808	1,60646	0,02162
500	88,84	76,44	1,61446	1,59246	0,02200
600	94,70	82,11	1,60250	1,58068	0,02182
700	99,83	87,13	1,59221	1,57035	0,02186
760	102,63	89,86	1,58670	1,56497	0,02196

Aus dieser Tabelle ergibt sich, dass die spec. Gew. von Propyl- und Isopropyljodid bei denjenigen Temperaturen, bei welchen deren Tensionen gleich sind nicht mit einander übereinstimmen.

Dissociation.

L. Troost und P. Hautefeuille [2]) zeigen, dass Körper bei einem über ihre Zersetzungstemperatur liegenden Hitzegrad aus den

1) R. Soc. Proc. **26**, 238.

2) Compt. rend. **84**, 946; Berl. Ber. **10**, 1172.

Zersetzungsproducten sich bilden können. Saliciumhexachlorid, Si^2Cl^6, z. B. zerlegt sich vollständig gegen 800° in $SiCl^4$ und Si nach der Gleichung: $2Si^2Cl^6 = 3SiCl^4 + Si$, und dennoch entsteht es, wenn wenn man bei 1200° Chlorsilicium über Silicium leitet. Condensirt man plötzlich die Dämpfe, so lässt sich in dem Product Siliciumhexachlorid nachweisen. Platin ist bei 1400° weder im Sticktoffsgas, noch im Sauerstoff- oder Wasserstoffgas flüchtig, dagegen verflüchtigt es sich im Chlorstrome: ein augenscheinlicher Beweis, dass vorübergehend Chlorplatin entsteht. Letzteres kann auf einer durch Wasser kalt gehaltenen Röhre, welche sich in Mitten des erhitzten Rohres befindet, niedergeschlagen werden und es zeigt sich, dass es aus $PtCl^2$ besteht. Auf 1400° erhitzter Sauerstoff enthält Ozon, welches entweder mittelst einer kalten Röhre als solches isolirt oder auf einer Silberröhre fixirt und durch die Bildung von Silbersuperoxyd nachgewiesen werden kann. Silber endlich verbindet sich bei 1400° mit Sauerstoff, denn es gelingt auf einer kalt gehaltenen Röhre neben Silber, Silberoxyd zu condensiren.

Ein **Dissociationsproblem,** A. Horstmann[1]). Wie die Verdampfung, so kann auch die Dissociation durch den Druck der entstehenden Gase verhindert und rückgängig gemacht werden; bei letzterer wird derselbe nicht wie bei der ersteren von einem einzigen Gase ausgeübt, sondern er setzt sich zusammen aus den Partialdrucken der gemengten gasförmigen Bestandtheile. Findet die Dissociation im luftleeren Raum statt, so sind dieselben immer in denselben Verhältnissen gemischt. Anders verhält es sich, wenn die Dissociation eines festen Körpers, dessen Bestandtheile gasförmig sind (Salmiak, carbaminsaures Ammonium), bei Gegenwart eines Ueberschusses eines dieser Bestandtheile vor sich geht. Nach der vom Vrf. aufgestellten Theorie wird, wenn man den Partialdruck des einen Bestandtheils vermehrt, der des anderen stets herabgedrückt. Experimentell wurde dies beim carbaminsauren Ammonium nachgewiesen, welches sich leicht in 1 Mol. $CO^2 + 2$ Mol. NH^3 dissociirte. Hier ist die Verminderung der Spannung des Ammoniaks durch Kohlensäureüberschuss grösser als umgekehrt die der Kohlensäurespannung durch einen gleich grossen Ueberschuss von NH^3. Beim Salmiak, der aus gleichem Vol. NH^3 und HCl besteht, würde ein gleich grosser Ueberschuss eines jeden der Bestandtheile gleiche Aenderungen hervorbringen. Bezeichnen p_2 und p_3 die Partialdrucke der beiden Gase, in die ein fester Körper sich dissociirte, und m und n die Anzahl der Molecüle derselben, in die er zerfällt, so ist Gleichgewicht vorhanden, d. h. es erfolgt weder Bildung noch Zersetzung, wenn

1) Ann. Ch. **187,** 48; Pogg. Beibl. **1,** 388.

$p_2^m \cdot p_3^n = \delta$, worin δ nach Horstmann eine Function der Temperatur allein bezeichnet. Für Salmiak ist $m = n = 1$ (er zerfällt in je ein Mol. CO^2 und NH^3), also:

(1) $$p_2 \cdot p_3 = \delta;$$

für carbaminsaures Ammonium dagegen ist $m = 1$; $n = 2$ (es bilden sich 2 Mol. NH^3 und 1 Mol. CO^2), also

(2) $$p_2 \cdot p_3^2 = \delta.$$

In jedem Falle muss der Partialdruck des einen Gases sinken, wenn der des anderen steigt, aber nach (2) nimmt durch Zunahme von p_2 der Druck p_3 der Kohlensäure stärker ab, als umgekehrt p_3 bei gleicher Zunahme des Ammoniakdrucks.

Nach Pfaundler's Theorie besteht Gleichgewicht in dem Gasgemisch über dem dissociationsfähigen Körper, wenn sich in der Zeiteinheit ebenso viel Molecüle der Verbindung bilden als zersetzen. Die Zahl der zersetzten Molecüle ist hauptsächlich durch die Temperatur bestimmt und unabhängig von der Zusammensetzung des Gasgemisches, während die Zahl der sich bildenden von letzterer abhängt; sie ist bedingt durch die Häufigkeit des Zusammentreffens der Theilmolecüle; je öfter die CO^2-Molecüle mit NH^3-Molecülen zusammentreffen, um so mehr Molecüle carbaminsauren Ammoniums werden gebildet. Da zur Bildung von 1 Mol. desselben 2 Mol. NH^3 auf 1 Mol. CO^2 nöthig sind, so bedingt die Vermehrung der Zahl der Molecüle des einen Gases nicht in beiden Fällen die gleiche Verminderung derer des andern. Da aber die Anzahl der Gasmolecüle dem Drucke des Gases proportional ist, so findet man durch Wahrscheinlichkeitsrechnung obige Gleichung. Zur Vergleichung von Theorie und Experiment fasst man bequemer das Gasgemisch auf als bestehend aus einem Ueberschuss von CO^2 oder NH^3, dessen Partialdruck P sei und carbaminsaurem Ammonium mit dem Partialdruck p im luftleeren Raum und p_1 in Gegenwart des überschüssigen Gases. Wir transferiren dann die frühere Gleichung. Für das Ammoniumcarbonat ist in der Gleichung $p_1 = {}^3/_2 p_3$ und $P_2 = p_2 - {}^1/_2 p$, also ${}^4/_9 p_1^2 (P + {}^1/_3 p_1) = \delta$, wenn CO^2 im Ueberschuss, $p_1 = 3p_2$ und $P = p_3 - 2p_2$; also ${}^1/_3 p_1 (P + {}^2/_3 p_1)^2 = \delta$, wenn NH^3 im Ueberschuss vorhanden ist. p_1 wird stets kleiner, wenn P wächst; die Dampfspannung ist im leeren Raume, d. h. für $P = o$ am grössten; es ist dann ${}^4/_{27} p^3 = \delta$. Ersetzen wir δ durch p und schreiben: $\frac{P}{p} = x$ und $\frac{p_1}{p} = y$, so ist für CO^2-Ueberschuss: $(3x + y)y^2 = 1$, und für NH^3-Ueberschuss: $y({}^3/_2 x + y)^2 = 1$.

Aus zahlreichen Versuchen ergab sich eine befriedigende Bestätigung der Theorie, soweit diess bei den schwierigen Versuchen und

bei der nicht strengen Gleichgültigkeit des Mariotte'schen Gesetzes zu erwarten war. Die Dissociationsspannung D ist bei Gegenwart eines der Zersetzungsproducte stets kleiner, als im leeren Raume; indifferente Gase (Luft) bewirken dagegen keine merkliche Aenderung derselben. Wächst der Druck des überschüssig vorhandenen Bestandtheiles, so nimmt die Verminderung von D entsprechend den obigen Gleichungen zu. D wird bei allen Temperaturen durch denselben Bestandtheil in demselben Verhältniss vermindert, wenn der Druck des vorhandenen Ueberschusses der Dissocinationsspannung im leeren Raum, welche der Versuchstemperatur entspricht, in demselben Verhältniss steht. Die Versuchstemperaturen lagen zwischen 17 und 22°. D beträgt für das Ammoniumcarbamat im Vacuum nach Naumann 50—70 Mm. Betrug der Druck des CO^2-Ueberschusses etwa das Doppelte, resp. Sechsfache der entsprechenden Dissociationsspannung im Vacuum, so war diese Spannung auf etwa 40 resp. 20% des ursprünglichen Werthes herabgedrückt. Die Spannkraftsverminderung bei Gegenwart von NH^3 war beträchtlicher, als nach der Theorie zu erwarten war; bei doppeltem Druck war die Tension nur 10, bei dem sehsfachen nur 2—3% des ursprünglichen Werthes.

Ueber **Dissociation von Ammoniumsalzen in Gegenwart** von Schwefelmetallen Ph. de Clermont und H. Guiot [1]).

Dissociation der **Jodwasserstoffsäure** in Gegenwart eines Ueberschusses eines der darin enthaltenen Elemente (G. Lemoine [2])).

A. H. Pareau [3]) theilt Versuche über die **Dampfspannungen bei der Dissociation** wasserhaltiger Salze mit. Seine Untersuchungen bestätigen die Resultate von Debray, ebenso wie die auf die Bestimmung der Spannungen bei grossem Salzüberschuss beschränkten Experimente Wiedemann's. Alle diese Versuche sind im Widerspruch mit der Pfaundler'schen Theorie und finden nicht mehr eine Stütze in der mathematischen Entwicklung Horstmann's.

Thermochemische Untersuchungen.

Nach Bestimmungen von C. v. Than [4]) werden 33,964 Grammwärmeeinheiten erzeugt, wenn **1 Gr. Wasserstoffgas** von 0° und 0,76 M. Druck mit der nöthigen Menge Sauerstoff in geschlossenem

1) Compt. rend. **85**, 37.
2) Compt. rend. **85**, 34; Ann. chim. phys. [5] **12**, 145; siehe auch dies. Ber. pag. 5.
3) Pogg. Ann. [2] **1**, 39; vgl. auch Kraut und Precht, Jahresber. f. r. Ch. 1875, 459.
4) Berl. Ber. **10**, 947; 2141; ausführlicher in den Sitzungsber. d. ungar. Akad. d. Wissensch. v. 8. Mai 1877.

Gefäss zu flüssigem Wasser von 0° verbrennt. Die Verbrennungswärme wurde mit Hülfe des Bunsenschen Eiscalorimeters bestimmt. Mit Hülfe ihres früher beschriebenen Calorimeters[1]) bestimmten A. Schuller und V. Wartha[2]) die Verbrenn ungswärme des Wasserstoffs zu 34126 Grammwärmeeinheiten. Verff. stellen in folgender Tabelle die von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werthe zusammen.

Wärmemenge für 1 Gr. H bei 0° u. 760 Mm. in mittl. Cal.	Beobachter und Datum.	
33534	Andrews	1845
33633	Thomsen	1870
33964	v. Than	1877
34095	Favre und Silbermann	1843
34126	Schuller und Wartha	1877

Zum Schluss berechnen Verff. noch das Wärmeäquivalent der Affinität zwischen Wasserstoff und Sauerstoff bei ihrer Verbindung zu Wasser und finden die Wärme, welche äquivalent ist der Energiedifferenz des Knallgases gleich 28810,7 Calor.

Berthelot hat auch in diesem Jahre wieder eine Menge von Abhandlungen veröffentlicht, welche sich auf thermochemische Untersuchungen beziehen. Zunächst beschreibt er eine Anzahl Apparate: Apparat zu Messen der Verdampfungswärme der Flüssigkeiten[3]); Apparat zur Bestimmung der specifischen Wärme der Flüssigkeiten[4]); Bestimmung der Siedepunkte[5]) Apparate zu thermochemischen Untersuchungen[6]); sodann bespricht Er einige Fundamentalwerthe der Thermochemie[7]); ferner die Bestimmung der Schmelzwärme[8]). Es folgen dann noch folgende Abhandlungen: Wärmeentwicklung bei chemischer Vereinigung in gasförmigem Zustand, Säureanhydride und Wasser[9]); Verbrennungstemperatur[10]); thermische Bildung von Isomeren[11]); Chloral und Chloralhydrat[12]); über Jodsäure[13]); ferner eine Anzahl Abhandlungen[14]), welche lediglich thermochemische Werthe aller Art aufge-

1) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 482.
2) Pogg. Ann. [2] **2**, 359; Berl. Ber. **10**, 1298.
3) Compt. rend. **85**, 846; Ann. chim. phys. [5] **12**, 550.
4) Ann. chim. phys. [5] **12**, 559.
5) Ann. chim. phys. [5] **12**, 562.
6) Ann. chim. phys. [5] **12**, 447.
7) Compt. rend. **84**, 674.
8) Compt. rend. **85**, 848; Ann. chim. phys. [5] **12**, 569.
9) Compt. rend. **84**, 1467; Bull. soc. chim. **28**, 544; Ann. chim. phys. [5] **12**, 529.
10) Compt. rend. **84**, 407; Ann. chim. phys. [5] **12**, 302.
11) Bull. soc. chim. **28**, 530.
12) Compt. rend. **85**, 8; Bull. soc. chim. **28**, 546; Ann. chim. phys. [5] **12**, 536.
13) Compt. rend. **84**, 734.
14) Bull. soc. chim. **28**, 433 bis 450.

zeichnet enthalten; sodann sind eine Reihe von älteren Abhandlungen an anderer Stelle neuerdings publicirt [1]).

Thermochemische Untersuchungen (J. Thomsen): 1) **Ueber Kobalt und Nickel** [2]). Nickel und Kobalt stehen in dynamischer Beziehung dem Eisen am nächsten, und zwar ist die gegenseitige Stellung dieser Metalle in der Affinitätsreihe folgende:

Fe — Co — Ni.

Die Affinität zum Sauerstoff und zum Chlor ist am grössten für Eisen, am kleinsten für Nickel, wie es aus der folgenden Tafel hervorgeht.

R.	(R, O, H^2O)	$(R^2, O^3, 3H^2O)$	(R, Cl^2)
Fe	68280 Cal.	191130 Cal.	82050 Cal.
Co	63400 »	149300 »	76480 »
Ni	60840 »	120380 »	74530 »

Die Analogie dieser drei Metalle zeigt sich ebenfalls in ihrer Neutralisationswärme und der Wärmetönung beim Auflösen der wasserfreien Chloride in Wasser:

R.	$(\overset{\|\|}{R}, SO^3Aq)$	$(\overset{\|\|}{R}, 2HClAq)$	(RCl^2, Aq)
Fe	24920 Cal.	21390 Cal.	17900 Cal.
Co	24670 »	21140 »	18340 »
Ni	26110 »	22580 »	19170 »

indem diese Werthe sehr nahe gleich gross sind.

Die Verschiedeneit der drei Metalle tritt aber deutlich hervor in der Affinität des Oxyduls zum Sauerstoff, d. h. in der Wärmetönung, welcher die Bildung des Sesquioxyds aus dem Oxydul entspricht; sie ist nämlich:

R	$(2RO^2H^2, O, H^2O)$
Fe	54570 Cal.
Co	22500 »
Ni	—1300 »

Es erklärt sich aus diesen Zahlen, dass saure Lösungen von Nickel- u. Kobaltsalzen sich nicht an der Luft oxydiren, und dass das Verhalten alkalischer Nickel- und Kobaltlösungen ganz verschieden ist. Es folgt hier noch die Zusammenstellung der auf die Wärmetönungen bei Nickel- und Kobaltverbindungen bezüglichen Zahlen (Co = Ni = 59 bei t = 18°).

1) Ann. chim. phys. [5] **10,** 162; 362; 369; 377; 389; 433; vrgl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 425 sub 2, 18, 19, 20, 21 und vorige Seite sub 14.

2) J. pr. Ch. [2] **14,** 413.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(Co, Cl^2)	76480 aCl.	Wasserfreies Chlorür.
(Co, O, H^2O)	63400 »	Oxydul und Oxydhydrat aus Me-
$(Co^2, O^3, 3H^2O)$	149300 »	tall, Sauerstoff u. H^2O gebildet.
$(Co, O^2, SO^2, 7H^2O)$	162970 »	Kryst. Sulfat.
$(2CoO^2H^2, O, H^2O)$	22500 »	Oxydation d. Oxyduls zu Oxyd.
$(2Co^2O^6H^6, O, H^2O)$ —	-- 700 »	Oxydat. des Oxyds.
$(CoO^2H^2, 2HClAq)$	21140 »	Neutralisationswärme des Oxy-
(CoO^2H^2, SO^3Aq)	24670 »	duls.
$(CoCl^2, Aq)$	18340 »	Lösungswärme des wasserfreien
$(CoSO^4 . 7H^2O, Aq)$	— 3570 »	Chlorürs u. des kryst. Sulfats.
(Co, Cl^2, Aq)	94820 »	Bild. von Chlorür und Sulfat in
(Co, O, SO^3Aq)	88070 »	wässeriger Lösung.
(Ni, Cl^2)	74530 »	Wasserfreies Chlorür.
(Ni, O, H^2O)	60840 »	Oxydul und Oxyd.
$(Ni^2, O^3, 3H^2O)$	120380 »	
$(Ni, O^2, SO^2, 7H^2O)$	162530 »	Kryst. Sulfat.
$(2NiO^2H^2, O, H^2O)$	—1300 »	Oxydation d. Oxyduls zu Oxyd.
$(NiO^2H^2, 2HClAq)$	22580 »	Neutralisationswärme.
(NiO^2H^2, SO^3Aq)	26110 »	
$(NiCl^2, Aq)$	19170 »	Lösungswärme des wasserfreien
$(NiSO^4 \cdot 7H^2O, Aq)$	—4250 »	Chlorürs u. des kryst. Sulfats.
(Ni, Cl^2, Aq)	98700 »	Bild. v. Chlorür und Sulfat in
(Ni, O, SO^3Aq)	86950 »	wässeriger Lösung.

2) **Ueber Zinn** [1]: Die Resultate beziehen sich alle auf Sn = 118° und t = 18°.

Wärmetönung beim Lösen der Verbindungen in Wasser.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
$(SnCl^4, Aq)$	29920 Cal.	Wasserfreies Zinnchlorid.
$(SnCl^6K^2, Aq)$	—3380 »	Kaliumzinnchlorid.
$(SnCl^2, Aq)$	+ 350 »	Wasserfreies Zinnchlorür.
$(SnCl^2 \cdot 2H^2O, Aq)$	—5370 »	Krystall. wasserhalt. Zinnchlorür.

Bildungswärme der Chloride und Oxyde des Zinns.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(Sn, Cl_2)	80790 Cal.	Bildung der wasserfreien Chlo-
(Sn, Cl^4)	127240 »	ride aus Metall u. Chlorgas.
(Sn, O, H^2O)	68090 »	Bild. der Hydrate aus Metall,
$(Sn, O^2, 2H^2O)$	133490 »	Sauerstoff und Wasser.
$(SnCl^2, 2H^2O)$	5720 »	Krystall. Zinnchlorürhydrat.
$(SnCl^4, 2KCl)$	24160 »	Krystall. Kaliumzinnchlorid.

1) J. pr. Ch. [2] **14,** 429.

Wärmetönung der Reaction auf nassem Wege.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
$(SnO^2H^2, 2HClAq)$	2770 Cal.	Neutralisationswärme der Oxyde für Chlorwasserstoff.
$(SnO^4H^4, 4HClAq)$	3110 »	
$(SnO^2H^2, 2NaOH\ Aq)$	215 »	Neutralisationswärme der Oxyde für Natronhydrat.
$(SnO^4H^4, 4NaOH\ Aq)$	9560 »	
(Sn, Cl_2, Aq)	81140 »	Wässrige Lösung. d. Chloride aus Metall, Chlor u. Wasser gebildet.
(Sn, Cl^4, Aq)	157160 »	
$(SnCl^4Aq, 2KCl\ Aq)$	—250 »	Reaction von Zinnchlorid auf Kaliumchlorid in wässerig. Lösung.

Die Affinität des Zinns ist sowohl für Sauerstoff als für Chlor sehr gross, aber durchgehend grösser für das letztere, als für den ersteren. Aus obigen Zahlen ist verständlich, dass die Reaction des Zinns auf verdünnte Säuren sehr schwach ist, dass sie aber wächst mit der Concentration der Säuren. Eben diese schwache Wirkung des Zinns auf die verdünnten Säuren ist die Ursache, wesshalb das Zinn ein geeignetes Reductionsmittel für viel organische Körper ist, denn die Oxydation des Zinns geschieht dann auf Kosten des leichter als Wasser reductiblen organischen Körpers. — Die Bildungswärme des wasserfreien Zinnchlorürs ist derjenigen des Eisenchlorürs, des Quecksilberchlorürs und des Bleichlorids fast ganz gleich; es ist nämlich:

$$(Sn, Cl^2) = 80790 \text{ Cal.}$$
$$(Fe, Cl^2) = 82050 \text{ »}$$
$$(Hg^2, Cl^2) = 82550 \text{ »}$$
$$(Pb, Cl^2) = 82770 \text{ »}$$

Dagegen ist das Verhalten dieser Chloride gegen Wasser sehr verschieden. Ferner ergibt die folgende Zusammenstellung:

$$(Fe^2, Cl^6) = 192060 = 3 + 64020 \text{ Cal.}$$
$$(Sn, Cl^4) = 127240 = 2 + 63620 \text{ »}$$
$$(Hg, Cl^2) = 63160 = 1 + 63160 \text{ »}$$

dass die Bildungswärme dieser drei Chloride sich verhält wie 3 : 2 : 1 oder dass bei der Bildung von Eisen-, Zinn- und Quecksilberchlorid für gleiche Chlormengen eine gleich grosse Wärmeentwicklung stattfindet.

Bei der Bildung der Chlorüre dieser drei Metalle entspricht die Wärmeentwicklung für jedes Mol. im Durchschnitt 81800 Cal. Die Differenz zwischen 81000 und 62600 = 18200 ist dieselbe Grösse, welche Th. schon sehr oft als thermochemische Constante nachgewiesen hat. Ferner darf man nicht ausser Acht lassen, dass 81800 = 9 × 9089 und 63600 = 7 × 9086 ist und dass demnach auch die absolute Wärmeentwicklung des Chlors in den beiden Gruppen dieselbe Constante erkennen lässt, denn es ist $\frac{1}{2} \times 18200 = 9100$.

3) Ueber **Platin und Palladium** [1]). ($Pt = 198$; $t = 18^0$).

a) Bildungswärme der Haloïddoppelsalze des Platins.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärung.
($Pt, Cl^4, 2KCl$)	89500 Cal.	Dem Chlorid und Bromid entsprechende wasserfreie Salze.
($Pt, Br^4, 2KBr$)	59260 »	
($Pt, Cl^4, 2NaCl$)	73720 »	
($Pt, Br^4, 2NaBr$)	46790 »	
($Pt, Cl^4, 2NaCl, 6H^2O$)	92890 »	Wasserhaltiges Natrium-Platinchlorid und -bromid.
($Pt, Br^4, 2NaBr, 6H^2O$)	65330 »	
($Pt, Cl^2, 2KCl$)	45170 »	Dem Chlorür und Bromür entsprechende Salze.
($Pt, Cl^2, 2AmCl$)	42550 »	
($Pt, Br^2, 2KBr$)	32310 »	

b) Lösungswärme der Haloïddoppelsalze.

Salz.	Wärmetönung.	Erklärung.
$PtCl^6K^2$	−13760 Cal.	
$PtBr^6K^2$	−12260 »	
$PtCl^6Na^2$	+ 8540 »	Aus diesen Zahlen folgt die Wärmetönung bei der Aufnahme der 6 Mol. Krystallwasser
$PtBr^6Na^2$	+ 9990 »	
$PtCl^6Na^2 \cdot 6H^2O$	−10630 »	($PtCl^6Na^2, 6H^2O$) = 19170
$PtBr^6Na^2 \cdot 6H^2O$	− 8550 »	($PtBr^6Na^2, 6H^2O$) = 18540
$PtCl^4K^2$	−12220 »	
$PtCl^4Am^2$	− 8480 »	
$PtBr^4K^2$	−10630 »	

c) Reactionen auf nassem Wege.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
($Pt, Cl^4, 2RCl\ Aq$)	84620 Cal.	Für 2R kann in diesen Reactionen H^2, K^2, Na^2Am^2 oder ein Atom der alkalischen Erdmetalle oder der Magnesiummetalle eingehen ohne Aenderung der Wärmetönung.
($Pt, Br^4, 2RBr\ Aq$)	57160 »	
($Pt, Cl^2, 2RCl\ Aq$)	41830 »	
($Pt, Br^2, 2RBr\ Aq$)	31840 »	
($Pt, O^2, 6HCl\ Aq$)	64060 »	Auch in diesen Reactionen kann ohne Aenderung der Wärmetönung 1 Mol. H durch 2 Aeq. der genannten Metalle ersetzt werden.
($Pt, O^2, 6HBr\ Aq$)	80360 »	
($Pt, O, 4HCl\ Aq$)	81550 »	
($Pt, O, 4HBr\ Aq$)	43440 »	

Bildung der Palladiumverbindungen.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärung.
($Pd, Cl^4, 2KCl$)	79060 Cal.	Bildungswärme der Doppelchloride, des Jodürs und der Hydrate der Oxyde des Palladiums.
($Pd, Cl^2, 2KCl$)	52670 »	
(Pd, J^2, H^2O)	18180 »	
($Pd, O^2, 2H^2O$)	30430 »	
(Pd, O, H^2O)	22710 »	

1) J. pr. Ch. [2] **15**, 435.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärung.
$(Pd\ Cl^6K^2, Aq)$	−15000 Cal. (?)	Lösungswärme der Doppelchloride.
$(Pd\ Cl^4K^2, Aq)$	−13630 »	
$(Pd, Cl^4, 2HClAq)$	72940 » (?)	Bildungswärme der Chlorpalladiumwasserstoffsäure in wässeriger Lösung.
$(Pd, Cl^2, 2HClAq)$	47920 »	
$(Pd, O^2, 6HClAq)$	52380 » (?)	
$(Pd, O, 4HClAq)$	37640 »	
$(Pd\ O^4H^4, 6HClAq)$	21950 » (?)	Wärmetönung beim Lösen der Hydrate in Salzsäure.
$(Pd\ O^2H^2, 4HClAq)$	14930 »	

In diesen Tabellen ist Pd = 106 und t = 18°. J. Th. zieht nun aus diesen Zahlen höchst bemerkenswerthe Schlüsse bezüglich der Haloidwasserstoffsäuren des Platins, Palladiums, Quecksilbers und Goldes, die wohl in wasserhaltigem, aber nicht in wasserfreiem Zustande erhalten werden können. Wir können hierin den Auseinandersetzungen des Vrf. nicht eingehend folgen und verweisen daher darauf.

4) Ueber **Magnesium, Calcium, Strontium** und **Barium** [1]). Die Resultate dieser Untersuchungen sind folgende: 1) Die numerischen Resultate. In den folgenden Tabellen hat Vrf. die gewonnenen Resultate, bezüglich der Bildungswärme verschiedener Verbindungen des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Bariums, sowie die Wärmetönung mehrerer Processe, in welchen diese Metalle oder ihre Verbindungen auftreten, zusammengestellt. Mehrere der Werthe für Barium, nämlich diejenigen in welchen das Metall als solches reagirt, sind unter der Voraussetzung berechnet, dass die Bildungswärme des Bariumhydrats 148000 Cal. ist und dass demnach für diese Werthe noch eine Unsicherheit vorhanden ist.

Tafel I.

Reaction.	Magnesium R = Mg	Calcium R = Ca	Strontium R = Sr	Barium R = Ba
(R, O)	145860	131360	130980	130380
(R, O, H^2O)	148960	146460	148180	148000
(R, O, Aq)	—	149460	157789	158260
(R, O^2, N^2, O^4)	—	207210	223830	229720
(R, O^2, SO^2)	232310	248970	259820	266490
(R, Cl^2)	151010	170230	184550	194250
(R, Br^2)	—	141450	157700	169460
(R, J^2)	—	107650	—	—
$(R, Cl^2, 6H^2O)$	183980	191980	203190	—
$(R, Br^2, 6H^2O)$	—	166850	181010	—
$(R, Cl^2, 2H^2O)$	—	—	—	201250
$(R, Br^2, 2H^2O)$	—	—	—	178570
(RCl^2, Aq)	35920	17410	11140	2070

1) J. pr. Ch. [2] **16**, 97; C.Bl. 1877, 690.

Tafel I.

Reaction.	Magnesium R = Mg	Calcium R = Ca	Strontium R = Sr	Barium R = Ba
(RBr^2,Aq)	—	24510	16110	4980
(RJ^2Aq)	—	27690	—	—
(R,Cl^2,Aq)	186930	187640	195690	196320
(R,Br_2,Aq)	165050	165760	173810	174440
(R,J^2,Aq)	134620	135340	143390	144020
$(RCl^2,6H^2O)$	32970	21750	18640	—
$(RBr^2,6H^2O)$	—	25600	23310	—
$(RCl^2,2H^2O)$	—	—	—	7000
$(RBr^2.2H^2O)$	—	—	—	9110
$(RO^2H^2Aq,2HClAq)$	27690	27900	27630	27780
(RO_2H^2Aq,SO^3Aq)	31220	31140	30710	36900

Der letzte Werth 36900c enthält die Neutralisationswärme des Bariumsulfates mit der Präcipitationswärme des Salzes vermehrt, weil dieses sich bei der Neutralisation aus der Flüssigkeit niederschlägt. Bezüglich der Neutralisationswärme anderer Säuren, als Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure verweisen wir auf die in der Abhandlung mitgetheilten Werthe. Die Lösungswärme der wasserfreien Haloidverbindungen ist in die Tafel I hineingestellt, diejenige der wasserfreien Haloidverbindungen und verschiedener Salze dieser Metalle, wie sie aus den Untersuchungen hervorgehen sind zusammengestellt.

Tafel II.

Formel	Wassermenge	Lösungswärme	Formel	Wassermenge	Lösungswärme
$MgCl_2 \cdot 6H^2O$	400 Mol.	+ 2950c	$SrN^2O^6 4H^2O$	400 Mol.	−12299c
$CaCl^2 \cdot 6H^2O$	400	— 4340	CaN^2O^6	400	+ 3950
$SrCl^2 \cdot 6H^2O$	400	— 7500	SrN^2O^6	400	— 4620
$BaCl_2 \cdot 2H^2O$	400	— 4930	BaN^2O^6	400	— 9400
$CaBr^2 \cdot 6H^2O$	450	— 1090	$MgSO^4 \cdot 7H^2O$	400	— 3910
$SrBr^2 \cdot 2H^2O$	400	— 7200	$CaSO^4 \cdot 2H^2O$	—	— 600
$BaBr^2 \cdot 2H^2O$	400	— 4130	$SrSO^4$	—	—
$MgN^2O^6 \cdot 6H^2O$	400	— 4220	$BaSO^4$	—	— 5580
$CaN^2O^6 \cdot 4H^2O$	400	— 7250			

5) **Aenderung der Affinität und der Wärmetönung mit dem Atomgewichte**[1]). Keine der von J. Th. untersuchten Gruppen von Körpern zeigt die Abhängigkeit der Eigenschaften und der Affinitätsphänomene von den Moleculargewichten der Körper in so deutlicher und constanter Art, wie die Gruppe der alkalischen Erdmetalle. Nach dem Atom-

1) J. pr. Ch. [2] **16,** 115; C.Bl. 1877, 680.

gewichte der Metalle geordnet bilden diese bekanntlich folgende Reihe:

Mg	Ca	Sr	Ba
24	40	83	137

und eben in diesem Sinne ändern sich sowohl die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Verbindungen, als auch die Wärmetönung, welche den analogen Reactionen entspricht.

1. Das Verhalten der Verbindungen des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Bariums gegen Wasser.

Die Oxyde dieser Metalle zeigen eine ungleich grosse Affinität zum Wasser; denn es wird das Magnesiahydrat schon bei niederer Temperatur zersetzt, das Kalkhydrat in der Rothglühhitze, während das Strontian- und Barythydrat bedeutende höhere Temperatur zur Zersetzung erfordern. Eben in demselben Sinne ändert sich auch die Wärmetönung der Hydratbildung; denn es ist:

$$(MgO,H^2O) = 3100c$$
$$\left.\begin{array}{l}(CaO,H^2O) = 15100 \\ (SrO,H^2O) = 17200 \\ (BaO,H^2O) = 17620\end{array}\right\} \text{Berthelot.}$$

Die Hydrate dieser Metalle sind ungleich löslich in Wasser; das Magnesiahydrat ist unlöslich, das Kalkhydrat sehr schwer löslich, das Strontianhydrat leichter und das Barythydrat am leichtesten löslich. Ganz in derselben Art ändert sich die Wärmetönung beim Lösen der Hydrate in Wasser, denn es ist:

$$(MgO^2H^2,Aq) = 0c$$
$$\left.\begin{array}{l}(BaO^2H^2,Aq) = 3000 \\ (BaO^2H^2,Aq) = 9600 \\ (SrO^2H^2,Aq) = 10260\end{array}\right\} \text{Berthelot.}$$

Es wächst auch hier, wie oben, die Wärmetönung mit dem Moleculargewichte; für die Oxyde und die Oxydhydrate dieser Metalle ist demnach die Affinität zum Wasser, sowie auch die Wärmetönung bei der Reaction des Wassers auf dieselben desto grösser, je höher das Moleculargewicht der Verbindung ist.

Die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen dieser Metalle zeigen ein ganz entgegengesetztes Verhalten; bei ihnen ändert sich die Affinität zum Wasser, sowie auch die Wärmetönung bei der Reaction des Wassers in der Art, dass sie für jede Gruppe um so grösser wird, je kleiner das Moleculargewicht der Verbindung ist. Unter den wasserfreien Chlorverbindungen zeigt sich das Magnesiumchlorid am stärksten, das Bariumchlorid am schwächsten hygroskopisch, und während die drei ersten Glieder dieser Gruppe 6 Mol. Wasser binden können, nimmt das Bariumchlorid, sowie auch das Bromid des Bariums nur 2 Mol. Wasser auf, was schon eine schwächere Affinität

zum Wasser andeutet. Die Wärmetönung bei der Aufnahme von Krystallisationswasser wird ebenfalls desto kleiner, je grösser das Atomgewicht des Metalles der Verbindung. Th hat gefunden:

$(MgCl^2, 6H^2O) = 32970c$

$(CaCl^2, 6H^2O) = 21750$ $(CaBr^2, 6H^2O) = 25600c$

$(SrCl^2, 6H^2O) = 18640$ $(SrBr^2, 6H^2O) = 23310$

$(BaCl^2, 2H^2O) = 7000$ $(BaBr^2, 2H^2O) = 9110.$

Unmittelbar darf man freilich nicht die Hydratationswärme des Bariumchlorides mit derjenigen der anderen Metalle vergleichen, denn die Verbindungen der letzteren enthalten 4 Mol. Wasser mehr als diejenigen des Bariums und die latente Wärme des aus den flüssigen in den festen Zustand übergeführten Wassers vermehrt demnach die Wärmetönung. Zieht man aber für jedes Molekül Wasser 1440c ab wegen der latenten Wärme desselben, so zeigt doch das Bariumhaloid eine um 5880 bis 8450c geringere Hydratationswärme, als das entsprechende Strontiumhaloid.

Die krystallisirten wasserhaltigen Haloidverbindungen verhalten sich gegen Wasser in ähnlicher Weise wie die wasserfreien Verbindungen; die Affinität zum Wasser verringert sich mit dem wachsenden Atomgewichte des Metalles. Von den 6 Mol. Wasser enthaltenden Chlorverbindungen zeigt das Magnesiumchlorid die stärkste Affinität zum Wasser, es zerfliesst selbst in ziemlich trockener Luft und verliert kein Wasser in völlig trockner Luft; das krystallisirte Chlorcalcium kann dagegen ohne Aenderung längere Zeit mit halb trockner Luft in Berührung sein, während es in feuchter Luft zerfliesst und in trockner Luft sehr stark verwittert; das Chlorstrontium ist dagegen luftbeständig und das 2 Mol. Wasser enthaltende Chlorbarium verwittert in der Luft. Dieses Verhalten stimmt auch mit der Lösungswärme der wasserhaltigen Haloidverbindungen überein; denn sie ist desto grösser, je kleiner das Atomgewicht des Metalles ist.

$(MgCl^2 \cdot 6H^2O, Aq) = +2950c$

$(CaCl^2 \cdot 6H^2O, Aq) = -4340$ $(CaBr^2 \cdot 6H^2O, Aq) = -1090c$

$(SrCl^2 \cdot 6H^2O, Aq) = -7500$ $(SrBr^2 \cdot 6H^2O, Aq) = -7200$

$(BaCl^2 \cdot 2H^2O, Aq) = -4930$ $(BaBr^2 \cdot 6H^2O, Aq) = -4130$

Die Magnesium-, Calcium- und Strontiumverbindungen zeigen unmittelbar das Gesetz, weil sie dieselbe Wassermenge enthalten. Zur Vergleichung der Bariumverbindungen mit jenen muss die latente Wärme des Krystallwassers, nämlich 1440c für jedes Molekül Wasser, hinzuaddirt werden, und es wird dann die Lösungswärme für die beiden Gruppen:

Mg	+ 11590c	und	—
Ca	+ 4300		+ 7550c

Sr	+ 1140	+ 1440
Ba	+ 2050	-- 1250.

Die Wärmetönung nimmt demnach vom Magnesium zum Barium ab, d. h. sowohl die wasserfreien als die wasserhaltigen Haloidverbindungen zeigen demnach eine geringere Affinität zum Wasser und und eine geringere Wärmetönung bei der Reaction des Wassers auf dieselben, je grösser das Atomgewicht des Metalles ist.

Wenn man die Wärmetönungen der Chlorverbindungen mit denen der Brom- und Jodverbindungen vergleicht, so beobachtet man auch eine regelmässige Aenderung der Wärmetönung, die dann mit dem Atomgewichte der elektronegativen Bestandtheile wächst; sie ist am kleinsten für die Chlor-, am grössten für die Jodverbindungen desselben Metalles, was deutlich aus der in den Tafeln enthaltenen Lösungswärme und Hydratationswärme dieser Verbindungen hervorgeht; z. B.

$$(CaCl^2,Aq) = 17410c$$
$$(CaBr^2,Aq) = 24510$$
$$(CaJ^2, Aq) = 27690$$

Es stimmt dieses mit der Beobachtung überein, dass von den Haloidverbindungen dieser Metalle die Chlorverbindung die geringste und die Jodverbindung die grösste Affinität zum Wasser zeigt. Während $BaCl^2 \cdot 2H^2O$ keine Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt, zerfliesst das $BaJ^2 \cdot 7H^2O$ schnell in feuchter Luft; ebenso ist das $CaCl^2 6H^2O$ luftbeständig in halbfeuchter Luft, während die entsprechende Jodverbindung selbst im Trockenkasten zerfliesst, wenn die Luft desselben nicht völlig wasserfrei ist.

Die salpetersauren Salze dieser Metalle verhalten sich gegen Wasser wie die Haloidverbindungen; d. h. die Affinität zum Wasser wird geringer, je grösser das Atomgewicht des Metalles ist. Schon der verschiedene Wassergehalt spricht hierfür, das Magnesiumnitrat krystallisirt mit 6 Mol. Wasser, das Calciumnitrat mit 4, das Strontiumnitrat je nach der Temperatur mit 4 Mol. Wasser [1]) oder wasserfrei, während das Bariumnitrat stets wasserfrei ist. Ferner ist das Magnesiumsalz luftbeständig in ganz trockner Luft, während das Calciumsalz verwittert und das Strontiumsalz verwittert schon in feuchter Luft. Auch die Löslichkeit in Wasser nimmt vom Magnesium- zum Bariumsalze ab. Es stimmt dieses nun völlig mit den von Th. ge-

1) Zur Darstellung des Salzes $SrN^2O^6 \cdot 4H^2O$ verfährt man am zweckmässigsten folgendermassen: Das wasserfreie Salz wird mit der zur Hydratbildung nöthigen Wassermenge im Mörser zusammengerieben und das gebildete Hydrat alsdann mit so viel Wasser bis 30° erwärmt, dass eine concentrirte Lösung entsteht. Die filtrirte Lösung setzt bei langsamer Erkaltung das Salz rein und in reichlicher Menge ab.

messenen Wärmetönungen überein. Es ist die Wärmetönung bei der Hydratbildung:

$$(CaN^2O^6,4H^2O) = 11200c$$
$$(SrN^2O^6,4H^2O) = 7670;$$

ferner die Lösungswärme des Hydrates:

	Directe Messung	Nach Abzug der latenten Wärme des Wassers.
$(MgN^2O^6 \cdot 6H^2O,Aq)$	= — 4220c	+ 4420c
$(CaN^2O^6 \cdot 4H^2O,Aq)$	= — 7250	— 1490
$(SrN^2O \cdot 4H^2O,Aq)$	= — 12290	— 6530

und diejenigen der wasserfreien Salze:

$$(CaN^2O^6,Aq) = + 3950c$$
$$(SrN^2O^6,Aq) = - 4620$$
$$(BaN^2O^6,Aq) = - 9400$$

Es ändert sich demnach die Wärmetönung bei der Reaction des Wassers auf die salpetersauren Salze dieser 4 Metalle in der Art, dass je grösser die Atomzahl des Metalles, desto geringer die absolute Wärmetönung wird; d. h. sie erhält einen positiv geringeren oder negativ höheren Zahlenwerth.

Auch die schwefelsauren Salze zeigen dasselbe Verhalten gegen Wasser, wie die Haloidverbindungen und die Nitrate. Mit dem wachsenden Atomgewichte des Metalles wird die Löslichkeit der Sulfate geringer und ebenso der Wassergehalt derselben. Es stimmt dies auch mit den thermischen Resultaten überein, indem folgende Werthe für die Lösungswärme gefunden wurden:

	Directe Messung	Nach Abzug der latenten Wärme des Wassers.
$(MgSO^4 \cdot 7H^2O,Aq)$	= — 3910c	+ 6190c
$(CaSO^4 \cdot 2H^2O, Aq)$	= — 600	+ 2280
$(SrSO^4,Aq)$	= — 0	+ 0
$(BaSO^4,Aq)$	= — 5588	— 5580

Die Wärmetönung hat ebenfalls hier den grössten Werth für Magnesium, den kleinsten für Bariumsulfat, und es ändert sich demnach für alle bis jetzt untersuchten Verbindungen dieser Metalle die Affinität zum Wasser, und die Wärmetönung bei der Reaction des Wassers auf diese Verbindungen in geregelter Art mit dem Atomgewichte des Metalles der Verbindung.

2. Bildungswärme der Haloidverbindungen, der Nitrate, Sulfate und Oxyde des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Bariums.

Die Bildungswärme der bis jetzt untersuchten Verbindungen dieser 4 Metalle zeigt eine ähnliche regelmässige Abhängigkeit von dem Atomgewichte des Metalles, wie die Wärmetönung bei der Reaction

des Wassers auf dieselben Verbindungen. Zwar herrscht noch eine Unsicherheit bezüglich der Oxydationswärme des Bariums; aber der von Th. angenommene Werth wird sich schwerlich weit von dem wahren entfernen, denn die Harmonie der aus diesem Werthe abgeleiteten mit den entsprechenden der anderen 3 Metalle bürgt dafür.

Aus den in der Tafel I (S. 584) enthaltenen Resultaten von Th.'s Untersuchungen geht deutlich hervor, dass die Bildungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, ebenso wie diejenige der Sulfate und Nitrate der 4 Metalle gleichzeitig mit dem Atomgewichte des Metalles wächst; für gleiches elektronegatives Glied enthaltende Verbindungen ist demnach die Wärmetönung um so grösser, je höher das Moleculargewicht der Verbindung. Für die wasserfreien Chlorverbindungen ändert sich die Bildungswärme von 151010c für Magnesium bis 195250c für Barium, diejenige der wasserfreien Sulfate von 232310c bis 266790c.

Gleichzeitig geht aus der Tafel I. (pag. 584) hervor, dass die Bildungswärme der Chlorverbindungen grösser als diejenige der Bromverbindungen, diejenige dieser grösser als die der Jodverbindungen ist, ein Phänomen, welches sich überall bei den Haloidverbindungen wiederholt; nur die Sauerstoffverbindungen des Chlors, Broms und Jods zeigen eine Abweichung, indem für diese das Jod die grösste, das Brom die kleinste Wärmetönung zeigt.

Die Bildungswärme der Haloidverbindungen und diejenige der untersuchten Salze dieser Metalle ändert sich demnach mit dem Moleculargewichte im entgegengesetzten Sinne, wie die Wärmetönung der Reaction des Wassers auf dieselbe Verbindungen. Jene wächst mit dem Atomgewichte des Metalles, diese wird desto weniger, je grösser das Atomgewicht des Metalles ist; jene ist am grössten für die Chlor-, am geringsten für die Jodverbindungen, während für diese das umgekehrte Verhalten Statt findet. In jeder Gruppe dieser analogen Verbindungen, die entweder dasselbe elektronegative, oder dasselbe elektronegative Glied erhalten, wird die Affinität zum Wasser desto geringer, je grösser die Bildungswärme der Verbindung ist.

Die Bildungswärme der Oxyde, sowie diejenige der Hydrate scheint nur wenig von dem Atomgewichte abhängig zu sein. Diejenige des Magnesiumoxydes ist 145860 c, diejenige der übrigen drei Oxyde sehr nahe gleich gross und 131000 c. Dieser Unterschied verschwindet aber in der Bildungswärme der Hydrate wegen der ungleich grossen Wärmetönung bei der Aufnahme des Hydratwassers und wird als Mittelwerth 148000 c.

Ebenfalls ist die Neutralisationswärme der in Wasser gelösten Hydrate unabhängig vom Moleculargewicht und ändert sich nur mit der Natur der Säure.

Th. hat demnach nachgewiesen, dass sowohl die Eigenschaften, als auch die Wärmetönungen der Verbindungen der vier Metalle, Mg, Ca, Sr, Ba, sich regelmässig mit dem Atomgewichte der Metalle ändern, und zwar:

1. Mit dem wachsenden Atomgewichte des Metalles vermehrt sich:
   a. Die Stabilität der Oxydhydrate und die Wärmetönung bei der Aufnahme des Hydratwassers.
   b. Die Löslichkeit der Hydrate in Wasser und die Lösungswärme derselben.
   c. Die Bildungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, der Nitrate und der Sulfate.

2. Mit dem wachsenden Atomgewichte des Metalles vermindert sich dagegen:
   a. Die Affinität der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, der Nitrate und Sulfate zum Wasser, wie auch die Quantität des Krystallwassers und die Wärmetönung bei der Aufnahme desselben.
   b. Die Löslichkeit und die Lösungswärme derselben Verbindungen und ihre Zerfliessbarkeit in feuchter Luft.

3. Vom Atomgewichte des Metalles ist dagegen unabhängig:
   a. Die Neutralisationswärme der in Wasser gelösten Hydrate.
   b. Die totale Bildungswärme der Hydrate, d. h. (R, O, H^2O).

Für die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen desselben Metalles beobachtet man, dass mit dem wachsenden Atomgewichte des elektronegativen Radicales sich

vermehrt die Affinität zum Wasser und die Wärmetönung bei der Aufnahme des Krystallwassers; ferner die Löslichkeit und die Lösungswärme der krystallisirten wasserhaltigen Verbindung, sowie auch ihre Zerfliesslichkeit in feuchter Luft; dagegen

vermindert sich die Bildungwärme der Haloidverbindungen; sie ist am grössten für das Chlormetall, am kleinsten für das Jodmetall.

Schliesslich noch ein paar Worte bezüglich der absoluten Grösse der Wärmetönungen dieser vier Metalle, welche mit den stärksten Affinitäten begabt sind. Die Wärmetönung der Bildung des Magnesiumoxydes beträgt 145860 c, diejenige der Oxyde des Calciums, Strontiums und Bariums 131000 c; kein anderes Metall, welches bis jetzt untersucht ist, zeigt einen so hohen Werth.

Die Oxyde bilden Hydrate mit 1 Mol. Wasser und entwickeln dadurch eine Wärmemenge, die am kleinsten für das Magnesium- am grössten für das Bariumoxyd ist; dadurch wird die totale Bildungswärme dieser Hydrate fast gleich gross. Nach der Tafel I,

(pag. 584) ist nämlich die Warmetönung bei der Bildung der Hydrate aus 1 Atom Metall, 1 Atom Sauerstoff und 1 Mol. Wasser:

(Mg, O, H^2O)	(Ca, O, H^2O)	(Sr, O, H^2O)	(Ba, O, H^2O)
148960c	146460c	148180c	148000c

Auch dieser Werth ist höher, als wir ihn bei anderen Metallen gefunden haben; am nächsten kommen nach Th.'s Untersuchungen:

(Ka^2, O, H^2O)	(Na^2, O, H^2O)	$^1/_3(Al^2, O^3, 3H^2O)$	(Mn, O, H^2O)
139640c	135700c	129500c	94770c

Auch unter den Metalloiden kennen wir keinen Körper, welcher bei seiner Vereinigung mit 1 Atom Sauerstoff eine so hohe Wärmetönung zeigt. Für Bor und Silicium haben Troost und Hautefeuille etwa 108000c angegeben, und für Phosphor hat Th. 83440c für die krystallisirte phosphorige Säure gefunden. Von allen untersuchten Körpern zeigen demnach die 4 Metalle Mg, Ca, Sr und Ba die grösste Affinität für Sauerstoff.

Anders ist aber das Verhalten dieser Metalle gegen Chlor, Brom und Jod. Schon früher haben wir gesehen, dass die Affinität vom Magnesium zum Barium wächst; sie beträgt nach der Tafel I pag. 584 für die Chlorverbindungen:

(Mg, Cl^2)	(Ca, Cl^2)	(Sr, Cl^2)	(Ca, Cl^2)
151010c	170230c	184550c	194250c

Am nächsten stellen sich in dieser Beziehung die Alkalimetalle und das Mangan; nämlich für 1 Mol. Chlor

(K^2, Cl^2)	(Na^2, Cl^2)	(Li^2, Cl^2)	(Mn, Cl^2)
211220c	195380c	187620c	111990c

während das Aluminium nur 107300c gibt. Die Wärmetönung bei der Bildung der Chlorverbindungen der Alkalimetalle überschreitet demnach, besonders beim Magnesium, diejenige der alkalischen Erdmetalle, und darin ist die Ursache zu suchen, dass das Chlormagnesium leicht von Kalium und Natrium sersetzt wird; wahrscheinlich liesse sich auch das Calcium in ähnlicher Art aus der Chlorverbindung darstellen, wenn nicht praktische Schwierigkeiten sich entgegenstellen. Dagegen zeigen die oben mitgetheilten Zahlen, dass eine Darstellung dieser Metalle aus den Oxyden mittels Kalium oder Natrium wegen der hohen Oxydationswärme ersterer Metalle höchst unwahrscheinlich ist.

6) **Lösungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen** [1]. Thomsen theilt mit, dass seine in den letzten 4 Jahren angestellten, besonders auf die Affinitätsphänomene der Metalle gerichteten, thermochemischen Untersuchungen sich einem Abschluss nähern und verspricht, die wichtigsten Resultate seiner Arbeit systematisch geordnet

1) J. pr. Ch. [2] **16,** 323; Berl. Ber. **10,** 1017; Pogg. Beibl. **1,** 464.

zu veröffentlichen. Vorläufig gibt Er nachstehende Tabelle [1]) über die Lösungswärme einer Anzahl Haloidverbindungen bei etwa 18°.

Chem. Formel der Verbindungen	Wasser-mol. der Lösung	Lösungswärme bei 18° C.	Analyse.	Chem. Formel der Verbindungen	Wasser-mol. der Lösung	Lösungswärme bei 180° C.	Analyse
KCl	200	− 4440 C.	—	$PbCl^2$	1800	− 6800 C.	—
KBr	200	− 5080 »	—	$PbBr^2$	2500	−10040 »	—
KJ	200	− 5110 »	—	Tl^2Cl^2	9000	−20200 »	—
$NaCl$	100	− 1180 »	—	$HgCl^2$	300	− 3300 »	—
$NaBr$	200	− 190 »	—	$HgCl^4K^2+2H^2O$	600	−16390 »	—
NaJ	200	+ 1220 »	—	$HgBr^4K^2$	660	− 9750 »	—
$NaBr+2H^2O$	300	− 4710 »	2.10 Mol.	HgJ^4K^2	800	− 9810 »	—
$NaJ+2H^2O$	300	− 4010 »	2.04 »	PCl^3	1600	+65140 »	—
$LiCl$	230	+ 8440 »	—	$AsCl^3$	450	+17580 »	—
$BaCl^2$	400	+ 2070 »	—	$SbCl^3$	900	+ 8370 »	—
$BaBr^2$	400	+ 4980 »	—	$AuCl^3$	900	+ 4450 »	—
$BaCl^2+2H^2O$	400	− 4930 »	1.98 »	$AuBr^3$	2000	− 3760 »	—
$BaBr^2+2H^2O$	400	− 4130 »	2.00 »	$AuCl^3+2H^2O$	600	− 1690 »	2.10 Mol.
$SrCl^2$	400	+ 11140 »	—	$AuCl^4H+3H^2O$	450	− 5850 »	3.65 »
$SrBr^2$	400	+ 16110 »	—	$AuBr^4H+5H^2O$	1000	−11400 »	5.58 »
$SrCl^2+6H^2O$	400	− 7500 »	6.00 »	$SnCl^2$	300	+ 350 »	—
$SrBr^2+6H^2O$	400	− 7200 »	6.18 »	$SnCl^4$	300	+29920 »	—
$CaCl^2$	300	+ 17410 »	—	$SnCl^2+2H^2O$	200	− 5370 »	—
$CaBr^2$	400	+ 24510 »	—	$SnCl^4K^2+H^2O$	600	−13420 »	—
CaJ^2	400	+ 27690 »	—	$SnCl^6K^2$	800	− 3380 »	—
$CaCl^2+6H^2O$	400	− 4340 »	6.07 »	$TiCl^4$	1600	+57870 »	—
$MgCl^2$	800	+ 35920 »	—	$SiCl^4$	3000	+69260 »	—
$MgCl^2+6H^2O$	400	+ 2950 »	6.11 »	$PdCl^4K^2$	800	−13630 »	—
Al^2Cl^6	2500	+153690 »	—	$PdCl^6K^2$	—	−15000 »	—
$ZnCl^2$	300	+ 15630 »	—	$PdCl^4K^2$	600	−12220 »	—
$ZnBr^2$	400	+ 15030 »	—	$PtCl^4Am^2$	600	− 8480 »	—
ZnJ^2	400	+ 11310 »	—	$PtBr^4K^2$	800	−10630 »	—
$CdCl^2$	400	+ 3010 »	—	$PtCl^6K^2$	—	−13760 »	—
$CdBr^2$	400	+ 440 »	—	$PtBr^6K^2$	2000	−12260 »	—
CdJ^2	400	− 960 »	—	$PtCl^6Na^2+6H^2O$	900	−10630 »	5.98 »
$CdCl_2+2H^2O$	400	+ 760 »	2.10 »	$PtBr^6Na^2+6H^2O$	800	− 8550 »	6.05 »
$CdBr^2+4H^2O$	600	− 7290 »	4.06 »	$PtCl^6Na^2$	800	+ 8540 »	—
$MnCl^2$	350	+ 16010 »	—	$PtBr^6Na^2$	600	+ 9990 »	—
$MnCl^2+4H^2O$	400	+ 1540 »	3.88 »	HCl	300	+17310 »	—
Fe^2Cl^6	2000	+ 63360 »	—	HBr	400	+19940 »	—
Fe^2Cl^2	350	+ 17900 »	—	HJ	500	+19210 »	—
$FeCl^2+4H^2O$	400	+ 1750 »	—	NH^4Cl	200	− 3880 »	—
$CoCl^2$	400	+ 18340 »	—	NH^4Br	200	− 4380 »	—
$CoCl^2+6H^2O$	400	− 2850 »	5.80 »	NH^4J	200	− 3550 »	—
$NiCl^2$	400	+ 19170 »	—	NOH^4Cl Hydroxylaminchlorid	200	− 3650 »	—
$NiCl^2+6H^2O$	400	− 1160 »	6.02 »				
$CuCl^2$	600	+ 11080 »	—	$PtN^4H^{12}Cl+H^2O$ Platindiaminchlorid	400	− 8760 »	—
$CuBr^2$	400	+ 8250 »	—				
$CuCl^2+2H^2O$	400	+ 4170 »	1.99 »	SC^6H^{15} Triäthylsulfinjodid	267	− 5750 »	—

1) Die in der 4ten Col. beigefügten Zahlen geben die durch die Analyse bestimmte

Die bemerkenswerthesten Ergebnisse aus diesen Zahlen sind:

1) Von den untersuchten Verbindungen lösen sich die wasserfreien, theils mit Wärmeentwickelung, theils mit Wärmeabsorption.

2) Diejenigen wasserfreien Verbindungen, welche sich mit Wärmeentwickelung lösen, bilden mit Wasser krystallisirende Verbindungen.

Bei Jodcadmium und Goldbromid, die beim Lösen Wärme absorbiren, nimmt der Vrf. an, dass sie sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Wasser verbinden. Jodnatrium, welches mit Wasser krystallisirt, entwickelt Wärme beim Lösen. Die Lösungwärme des Bromnatriums ist fast Null, weil sein Hydrat bei gewöhnlicher Temperatur sich leicht zersetzt. Chlornatrium krystallisirt nur unter —10° C. mit Wasser. Beim Lösen desselben wird daher Wärme verbraucht.

3) Die wasserhaltigen Haloidverbindungen lösen sich in Wasser fast alle mit Wärmeabsorption.

Es ist zu vermuthen, dass von den Salzen, die ein entgegengesetztes Verhalten zeigen, wie z. B. $MgCl^2 + 6H^2O$, Verbindungen mit grösserem Wassergehalt dargestellt werden können.

4) Die Wärmetönung der Hydratbildung ist positiv; sie resultirt als Differenz zwischen der Lösungswärme der wasserfreien und der wasserhaltigen Verbindung. Die Grösse der Wärmeentwickelung ist abhängig von der Anzahl der aufgenommenen Wassermolecüle, wie folgende Tabelle zeigt.

Hydratwärme f. 2 Mol. H^2O.		Hydratwärme f. 4 Mol. H^2O.		Hydratwärme f. 6 Mol. H^2O.	
$BaBr^2$	9110 C.	$MnCl^2$	14470 C.	$MgCl^2$	32970 C.
$BaCl^2$	7000 »	$FeCl^2$	15150 »	$SrBr^2$	23310 »
$CuCl^2$	6910 »	$CdBr^2$	7730 »	$SrCl^2$	18640 »
$AuCl^3$	6140 »			$CaCl^2$	21770 »
$SnCl^2$	5720 »			$CoCl^2$	21190 »
NaJ	5230 »			$NiCl^2$	20330 »
NaBr	4520 »			$PtCl^6Na^2$	19170 »
$CdCl^2$	2250 »			$PtBr^6Na^2$	18540 »

5) Die Grösse der Lösungswärme der wasserhaltigen Haloidverbindungen scheint verschiedenen Gesetzen zu gehorchen.

Bei den Haloidverbindungen der Metalle der alkalischen Erden *steigt* die Lösungswärme mit wachsendem Atomgewicht des *electronegativen* und *abnehmendem* Atomgewicht des *electropositiven* Bestandtheils. Dasselbe ist der Fall bei den Haloid-

Wassermenge der wasserhaltigen Verbindungen, welche nicht auf den durch die Formel ausgedrückten Wassergehalt zu bringen waren, weil sie theils beim Trocknen verwittern, theils hygroskopisch werden.

verbindungen des Natriums und wahrscheinlich auch des Lithiums. Dagegen verringert sich die Lösungswärme der Haloidsalze der schweren Metalle, ferner des Kaliums und vielfach auch des Thalliums mit zunehmendem Atomgewicht des electronegativen Bestandtheils. Beim Kalium und Thallium ist dies vielleicht damit zu erklären, dass diese beiden Metalle keine wasserhaltigen Haloidverbindungen bilden. Eine Gesammtübersicht geben nachstehende Tabellen.

	Q=Cl	Q=Br	Q=J		Q=Cl	Q=Br	Q=J
BaQ^2	2070 C.	4980 C.	—	Tl^2Q^2	−20200 C.	—	—
SrQ^2	11140 »	16110 »	—	K^2Q^2	− 8880 »	−10160 C.	−10220 C.
CaQ^2	17410 »	24510 »	27960 C.	Na^2Q^2	− 2360 »	− 380 »	+ 2440
MgQ^2	35920 »	—	—	Li^2Q^2	+16880 »	—	—

	Q=Cl	Q=Br	Q=J
ZnQ^2	+15630 C.	+15030 C.	+11310 C.
CuQ^2	+11080 »	+ 8250 »	—
CdQ^2	+ 3010 »	+ 440 »	− 960 »
PbQ^2	− 6000 »	−10040 »	—
AuQ^3	+ 4450 »	− 3760 »	—

Die Lösungswärme der Verbindungen von der Formel R^2Cl^6 ist um so grösser, je geringer das Atomgewicht des electropositiven Bestandtheils.

	Au^2Cl^6	Sb^2Cl^6	As^2Cl^6	Fe^2Cl^6	P^2Cl^6	Al^2Cl^6
Lösungswärme	89000 C.	17700 C.	35160 C.	63360 C.	130280 C.	153690 C.
Atomgew. d. Metalls	196	122	75	56	31	27

Von Interesse ist es, die Lösungswärmen der wasserfreien Chlorverbindungen der Alkalimetalle und der Metalle der alkalischen Erden mit einander zu vergleichen. Es ergibt sich dabei nämlich immer annähernd dieselbe Differenz.

Die Differenz der Lösungswärme ist

zwischen	$BaCl^2$	und	Tl^2Cl^2	22270 C.
»	$SrCl^2$	»	K^2Cl^2	20020 »
»	$CaCl^2$	»	Na^2Cl^2	19770 »
»	$MgCl^2$	»	Li^2Cl^2	19040 »

7) **Ueber die Bildungswärme der Chlorsäure** [1]). Bei Gelegenheit einer Untersuchung über explosive Stoffe hat Berthelot [2]) die Bildungswärme der Chlorsäure und einiger chlorsauren Salze bestimmt.

1) Berl. Ber. **10**, 1026; Pogg. Beibl. **1**, 617.

2) Ann. chim. phys. [5] **10**, 377.

Frühere Versuche von Favre, Frankland und Thomsen über denselben Gegenstand hatten wenig untereinander übereinstimmende Resultate ergeben. Berthelot's Methode ist im wesentlichen diedieselbe wie die Thomsen's. Er hat 2,5 Gr. chlorsauren Bariums in einer abgewogenen Menge Wasser gelöst und hierauf in einem Calorimeter mit 100 CC. einer mässig concentrirten wässerigen Lönung von schwefliger Säure zersetzt. Es findet dann folgende Umsetzung statt: $Ba(ClO^3)^2 + 6SO^2 + Aq = BaSO^4 + 2HCl + 5H^2SO^4 + Aq$. Die dabei entwickelte Wärmemenge, berechnet auf die Aquivalentgewichte ist im Mittel von 5 Bestimmungen 214300 Cal. Zieht man hiervon die Wärmemenge ab, welche nach anderweitigen Bestimmungen frei wird bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf chlorsaures Barium = 4600 Cal. so erhält man diejenige, welche sich bei der Reduction der Chlorsäure mittelst schwefliger Säure entwickelt, zu 209700 Cal. Thomsen fand sehr angenähert dieselbe Zahl, nämlich 206300 Cal. B. hält sein Resultat für das zuverlässigere, weil Er bei seiner Untersuchung von einem krystallisirten Körper ausgegangen sei, den er genau habe analysiren und wägen können, während Thomsen eine titrirte wässerige Lösung von Chlorsäure zu seinem Versuch benutzt habe. Thomsen bemerkt dagegen, dass Er gleichfalls vom chlorsauren Barium ausgegangen sei. Der einzige Unterzwischen seinem Verfahren und dem Berthelot's sei der, dass von letzterem die Zersetzung des chlorsauren Bariums durch die sich bei der Reduction mittelst schwefliger Säure bildende Schwefelsäure vollzogen worden sei, während Er das chlorsaure Barium vor dem Versuch mittelst Schwefelsäure zersetzt habe. Uebrigens ergibt ein Vergleich der Zahlen, zu denen beide Autoren gelangt sind nur geringe Differenzen. Es war

			Thomsen.	Berthelot.
Bildungswärme	Chlorsäure	$ClO^3H \cdot Aq$	+ 23940 Cal.	22500 Cal.
	chlorsaures Kalium	ClO^3K	+ 95800 »	94600 »
Zersetzungswärme	Chlorsäure	$ClO^3H, Aq = HCl + Aq + O^3$	+ 15380 »	+ 16800 »
	Chlorsaures Kali	$ClO^3K = KCl + O^3$	+ 9760 »	+ 11000 «
Neutralisationswärme	Chlorsäure mit Baryt	$(Ba(OH^2,)Aq) + (2ClO^3H,Aq)$	+ 28050 »	+ 27600 »

W. Louguinine[1]) hat die **Wärmetönung beim Auflösen von**

1) Compt. rend. **84**, 1159; 1227. Da L. das aus Dinitrobenzol entstehende Nitranilin para nennt, so scheint Er sich einer andern Bezeichnungsweise der isomeren Disubstitutionsprodukte des Benzols zu bedienen, wie die übrigen Chemiker; es ist daher auch nicht zu sagen, was er unter o-. und p-Chloranilin versteht. St.

Anilin, p-Toluidin, o-, m- und p-Chloranilin und von m-Nitroanilin in Salzsäure untersucht.

Croullebois [1]) zeigt, dass die **Wärmetönung beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser** variirt mit der Anfangstemperatur des Wassers. Er zeigt, dass bei Mischen von H^2O mit $SO^4H^2+H^2O$ folgende Wärmemenge entwickelt werden, wenn das Wasser die bezeichneten Temperaturen hat:

	Calor.
10°	4554
20°	3168
21°	2887
22°	2648
24°	2420

Cr. wendet sich in dieser Mittheilung besonders gegen Pfaundler [2]). Zu diesen Abhandl. von Cr. machen Berthelot [3]) und Maumené [4]) Bemerkungen.

Um die Wärmeentwicklung bei **Absorption trockener Salzsäure** durch Wasser zu demonstriren taucht A. Christomanos [5]) ein mit angefeuchtetem Papier umwickeltes Reagensrohr, in welchem sich auf 40 bis 42° erwärmter Schwefelkohlenstoff befindet in ein Gefäss worin trockenes Salzsäuregas eingeschlossen ist. Alsbald fängt der Schwefelkohlenstoff an zu sieden und brennt einmal entzündet mit grösser werdender Flamme an der Mündung des Reagirrohrs. Auch mit befeuchtetem Papier umwickelte Thermometerkugeln können in Salzsäuregas getaucht werden, wo sich dann die eintretende Erwärmung am Steigen des Thermometers zu erkennen gibt.

Als Erwiederung auf eine Mittheilung von F. C. G. Müller [6]) über die durch **Einleiten von Wasserdampf in Salzlösungen** hervorgerufene Temperatur und über die Temperatur des aus Salzlösungen entweichenden Dampfes macht A. Wüllner [7]) einige Bemerkungen auf die wir verweisen. Von demselben Gegenstand handelt eine Abhandlung L. Pfaundler's [8]) der mit Wüllner vollkommen übereinstimmt. Auch Mittheilungen von L. Löwenherz [9]) über thermometrische Fundamentalversuche sind durch oben citirte Abh. M's. veranlasst. F. C. G. Müller [10]) erwiedert auf die Einwände Wüllner's und Pfaundler's.

Ueber **Lösungswärme des Chlorcalciums** berichtet A. Ditte [11]).

1) Compt. rend. **85,** 617.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 436.
3) Compt. rend. **85,** 651; 919; Bull. soc. chim. **28,** 539.
4) Compt. rend. **85,** 914; 1026.
5) Berl. Ber. **10,** 1645.
6) Berl. Ber. **10,** 1629.
7) Berl. Ber. **10,** 256.
8) Berl. Ber. **10,** 463.
9) Berl. Ber. **10,** 469; 647.
10) Berl. Ber. **10,** 1327.
11) Compt. rend. **85,** 1103.

Optische Untersuchungen.

Spectroscopie.

J. L. Soret, **Spectroscop** mit fluorescirendem Ocular[1]), über die Absorptionsspectra verschiedener Flüssigkeiten im ultravioletten Theile[2]).

G. Hüfner[3]) hat ein **Spectrophotometer** construirt, mit Hülfe dessen sich sehr genau spectralanalytisch quantitative Analysen machen lassen.

Ueber die untere **Grenze des Prismenspectrums.** (Raleigh[4])).

Beobachtung der **ultrarothen Parthien des Sonnenspectrums** mit Hülfe der Phosphorescenz (E. Becquerel[5])); über die Linien im ultrarothen Theile des Sonnenspectrums (William Draper[6]) und Abney[7])). Van Monkhoven[8]) beschreibt das Verfahren der photographischen Reproduction der ultravioletten Spectren der Gase.

Carl Günther[9]) beschreibt ein einfaches Verfahren, **die Umkehrung der farbigen Linien** der Flammenspectren, insbesondere der Natriumlinie, subjectiv darzustellen und J. Martenson[10]) eine Gaslampe zur **Umkehrung des Natriumspectrums.** Nach C. G. bringt man einen sehr feinen Platindraht der Art in den Mantel der Flamme eines Bunsenbrenners, dass derselbe beinahe weissglühend wird, während er vertical steht; in den dem Draht diametral gegenüberstehenden Theil des Flammenmantels bringt man die betreffende Substanz, deren Spectrum beobachtet werden soll; man stellt nun den Spectralapparat so, dass das Licht des Drahtes durch die Flamme in den Spalt des Apparates eintritt und sieht dann ein continuirliches Spectrum unterbrochen nur von den dunklen Linien, welche den hellen Spectrallinien der entsprechenden Substanz entsprechen.

Neue Methode der **Projection der Spectren** von Moigno[11]).

Auf eine Abhandlung von James Moser[12]) über die **Spectra-**

---

1) Ann. chim. phys. [5] **11**, 72; vrgl. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 433.
2) Arch. sc. ph. nat. [2] **60**, 298.
3) J. pr. Ch. **16**, 290.
4) Phil. Mag. [5] **4**, 348.
5) Ann. chim. phys. [5] **10**, 5; Pogg. Beibl. **1**, 55; vrgl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1876, 433.
6) Phil. Mag. [5] **3**, 86. } Pog. Beibl. **1**, 239.
7) Phil. Mag. [5] **3**, 222. }
8) Bull. Acad. Belg. [2] **43**, 80.
9) Pogg. Ann. [2] **2**, 477.
10) Pharm. Z. Russl. **16**, 737.
11) Pogg. Beibl. **1**, 555.
12) Pogg. Ann. **160**, 177.

chemischer Verbindungen kann nur verwiesen werden. J. M. kommt durch genaue Untersuchung der Emissions- und Absorptionsspectren der Körper zum Schluss, dass jede chemische Verbindung ihr besonderes Spectrum habe.

A. Schuster[1]) bespricht ausführlich die Frage, ob einem Elemente, abgesehen von Allotropien, nur ein einziges Spectrum zukomme und kommt zum Schluss, dass dieser von Angström und Thalen behauptete Satz nicht zutreffend sei, und dass das Verschwinden der Linien des Stickstoffs in einer mit diesem Gase gefüllten Geissler'schen Röhre, welche metallisches Natrium enthält, auf einer Absorption des Stickstoffs durch das geschmolzene Metall beruhe, wie Salet[2]) kürzlich ausführlich dargelegt hat.

Victor Pierre und G. Cimician[3]) haben von einer Reihe von Verbindungen Verbindungsspectren erhalten und finden in Uebereinstimmung mit Lockyer, dass dieselben, sowie die Spectren erster Ordnung der Elemente, ausschliesslich aus Bändern bestehen und kommen weiter zu dem Schluss, dass den Molecülen und den Moleculargruppen Bänderspectren und den freien Atomen Linienspectren zukommen. Aus der Vergleichung der Spectren von 31 Elementen ziehen die Verfasser folgende Schlüsse: 1) Die Spectrallinien chemisch verwandter Elemente entsprechen einander entweder einzeln oder gruppenweise, so dass jede natürliche Gruppe von Elementen ihr eigenes Spectrum hat, welches bei den einzelnen Gliedern derselben nur dadurch verschieden erscheint, dass die homologen Linien nach dem einen oder nach dem anderen Ende des Spectrums verschoben sind, dass heisst: an Wellenlänge zu- oder abnehmen und dass mitunter gewisse Linien oder Liniengruppen zurücktreten. — 2) Die Zu- oder Abnahme der Wellenlängen homologer Linien bei chemisch verwandten Elementen hängt mit der Intensität ihrer chemischen lebendigen Kraft zusammen; und zwar entspricht eine grössere Wellenlänge der homologen Linien einer grösseren chemischen lebendigen Kraft des betreffenden Elementes.

Die **Basis der Flamme** eines Bunsenbrenner bildet bekanntlich eine blau oder grün leuchtende Schicht, deren Spectrum die bekannten Kohlenlinien zeigt. Gouy[4]) erhielt, indem Er dem Gemenge aus Leuchtgas und Luft in einem dazu construirten Brenner zerstäubte Salzlösungen beimischte, in der unteren Flammenschicht Spectren, die von den gewöhnlichen, in der oberen farblosen Flamme erzeugten sowohl der Intensität nach, als auch durch Auftreten einzelner Linien, die

---

1) Nature **15**, 447; Pogg. Beibl. **1**, 289.

2) Compt. rend. **82**, 223; 274; Pogg. Ann. **158**, 329.

3) Wien. Anz. 1877, 181.

4) Compt. rend. **84**, 231; Phil. Mag. [5] **3**, 238; Pogg. Beibl. **1**, 238.

man sonst nur im Funkenspectrum der Salzlösung wahrnimmt abweichen. Dem Funkenspectrum angehörige Linien wurden bei den Chloriden von Li, Sr, Fe, Co, Zn, Cd und bei den Nitraten von Mn, Pb und Ag constatirt. Verstärkung einzelner Linien zeigten Tl^2SO^4, $CaCl^2$, $BaCl^2$, $MgCl^2$ und $Cu(NO^3)^2$. Bei LiCl trat im unteren Spectrum auch die Linie im Orange deutlich auf. Platinchlorid zeigte eine hellleuchtende bläulichweisse Flamme. Ihr oberer Theil zeigt ein continuirliches, von einigen Banden und Streifen durchzogenes Spectrum; das Farbenbild der Flammenbasis ist von dem des Funkens sehr verschieden und besteht aus einer Reihe glänzender Banden die nach dem Violet zu scharf begrenzt sind. Ausserdem treten einige schwache Streifen in ihm auf. In zwei weiteren Mittheilungen verbreitet sich Gouy[1]) etwas ausführlicher über die mit dem Staub von Salzlösungen beladenen Flammen. Er bestimmte die Helligkeit solcher Flammen und studirte die Bedingungen unter denen man gewisse Helligkeitsgrade erreichen kann. Wir müssen uns mit dem Hinweis auf diese beiden letzteren Abhandlungen begnügen.

Wenn man Chlorcalcium in schwachem Grade dissociirt, erhält man eine **Chlorcalciumlinie**, welche im Blau liegt, und ein fast vollständiges Spectrum des nicht dissociirten Chlorids. In dem Maasse als die Dissociation des Chlorids vorrückt, wird die Linie im Blau, welche die wahre Calciumlinie ist glänzender und das Spectrum des Chlorids verschwindet allmählig. Wenn man nun einen elektrischen Bogen anwendet, erhält man diese Linie im Blau ausserordentlich entwickelt und zugleich im Violet zwei neue Linien, welche die Lage der beiden Linien H im Sonnenspectrum einnehmen. Merkwürdig ist, dass die Linie im Blau viel dicker und viel glänzender ist als im Violet, wenn man z. B. den von 30 Grove'schen Elementen erzeugten elektrischen Bogen anwendet, während der blaue Strich in der Sonne sehr schwach repräsentirt ist und die beiden violeten Linien die dicksten von allen im Sonnenspectrum sind. Zwischen der von uns erzeugten Temperatur und der der Sonne herrscht also genau ein Unterschied, welcher in Bezug auf das Calciumspectrum der wäre, welcher für das Spectrum des Calciumchlorids die verschieden von uns erzeugten Temperaturen sind. Um diese Thatsache zu prüfen hat W. N. Lockyer[2]) neuerdings eine Reihe von Versuchen über das Calcium angestellt, wogleich Er Anfangs eine kleine Batterie und eine kleine Rolle anwandte, späterhin eine grosse Batterie und eine grosse Drahtrolle, und um die Resultate ausser Zweifel zu stellen,

1) Compt. rend. **85**, 70; Pogg. Beibl. **1**, 472; Compt. rend. **85**, 439.

2) R. Soc. Proc. **24**, 352; Compt. rend. **82**, 660; Ann. chim. phys. [5] **7**, 569; Pogg. Ann. **158**, 327.

hat Er die Resultate photographirt. Mit der kleinen Drahtrolle konnte Er eine Photographie erlangen, die nur eine Linie im Blau enthielt, ohne Spur der Linie im Violet, während mit der grossen Batterie und der grossen Drahtrolle eine Photographie erhalten wurde, welche die Linien im Violet ohne Spur von der im Blau enthielt; durch Veränderung der Oberfläche der Batterie konnte ein Spectrum erzeugt werden ähnlich dem Absorptionsspectrum des Calciums in der Sonne. Diese Resultate stimmen mit denen der Dissociation eines Calciumsalzes so vollkommen überein, dass L. auf die Frage kam, ob wir hier nicht den Fall einer Dissociation des Calciums selbst vor uns haben. Natürlich kann man für jetzt nicht bestimmen, ob wir eine mehr untere Moleculargruppe vor uns haben oder ob das Calcium selbst eine Verbindung von zwei, wenn man sich so ausdrücken darf, besonderen Sub-Elementen ist. L. deutet nun noch den Weg an auf dem man eine Bestätigung der einen oder der anderen Auffassung erlangen könnte. Ch. Sainte Claire Deville[1]) und Lecoq de Boisbaudran[2]) machen Bemerkungen zu dieser Mittheilung Lockyer's.

H. Draper[3]) hat den **Sauerstoff in der Sonne** entdeckt und stellt eine neue Theorie des Sonnenspectrums auf.

James Moser[4]) bestätigt eine ältere Beobachtung von Luck (1869) wonach die **salpetrige und Untersalpetersäure** das gleiche Spectrum haben. Die Ursache dieser Gleichheit kann nur eine dreifache sein; entweder haben zwei verschiedene Körper gleiche Spectren, oder die Absorption rührt von salpetriger Säure her oder drittens die Absorption wird durch Untersalpetersäure erzeugt. Aus früheren Untersuchungen von Salet und von Berthelot ist nun zu schliessen, dass die salpetrige Säure farblos und ein Gemenge verschiedener Dämpfe und nur die Untersalpetersäure ein braun absorbirender Dampf ist, der eine grosse Beständigkeit besitzt. Hienach gibt es nur eine gefärbte, das Absorptionsspectrum erzeugende Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung, die Untersalpetersäure, NO^2 und eine Ausnahme gegen das Gesetz, dass jede chemische Verbindung ihr eigenes Spectrum habe, liegt nicht vor.

Ernst Brücke[5]) zeigt, dass einzelne Streifen des **Absorptionsspectrums des übermangansauren Kaliums** sich selbst dann noch beobachten lassen, wenn die Lösung sehr verdünnt, aber noch röthlich ist, dass dieselben aber auch gesehen werden können, wenn sich das $KMnO^4$ in einer anders gefärbten Flüssigkeit befindet. E. B.

1) Compt. rend. **82**, 709.
2) Compt. rend. **82**, 1264.
3) Compt. rend. **85**, 613.
4) Pogg. Ann **2**, 139; Naturf. 1877, 467.
5) Wien. Ber. **74**, III, 428.

empfiehlt diese Thatsache zu verwerthen, bei gewissen maasanalytischen Bestimmungen mit $KMnO^4$.

Spectralanalytische Notizen von H. W. Vogel [1]) enthalten die Beschreibung der Absorptionsspectra des Granats und des Rubins, der Purpurinmagnesiareaction, und der Erkennung von Thonerde neben Eisensalzen; solche von F. von Lepel [2]) die Beschreibung der Absorptionsspectra des Saftes von Beta vulgaris für sich allein, als auch des mit $CuSO^4$ oder mit Alkali versetzten Saftes. In einem besonderen Aufsatz beschreibt H. W. Vogel [3]) ein Universalstativ für die Benutzung des Taschenspectrocops.

Antonio und Giovanni de Negri [4]) beschreiben ein Verfahren, um auf spectralanalytischem Wege die kleinsten Mengen gasförmiger oder sehr flüchtiger Kohlenwasserstoffe in Gasgemengen oder im Wasser nachzuweisen.

Ueber **Lichtabsorption** und deren Anwendung in der quantitativen Spectralanalyse. (G. Govi [5])).

Auf eine Abhandlung von Aug. Kundt [6]) über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorptionsspectren gelöster Stoffe sei verwiesen.

Ueber **das Spectrum des elektrischen Funkens** in comprimirten Gasen von Cazin [7]) und Wüllner [8]).

Auf eine Abhandlung von P. Desains [9]) über die **Wärmespectren** kann nur verwiesen werden.

Ueber **Absorption des Lichtes** durch gefärbte Substanzen berichtet W. Ackroyd [10]).

Ueber Versuche mit **Geissler'schen Röhren** berichtet Eugen Goldstein [11]) und W. Rosicky [12]).

Die Abhandlung von K. Heumann über die **Theorie der leuchtenden Flammen** finden sich abgesehen von den bereits citirten Stellen [13]) noch mehrfach reproducirt [14]).

---

1) Berl. Ber. **10**, 373.
2) Berl. Ber. **10**, 1875.
3) Berl. Ber. **10**, 1428.
4) Atti della R. Università di Genova **3**, 141. deutl. Z. anal. Ch. **16**, 461.
5) Compt. rend. **85**, 1046; 1100.
6) Münch. Ber. 1877, 234; Naturf. 1877, 457.
7) Compt. rend. **84**, 1151.
8) Compt. rend. **86**, 280; Ann. chim. phys. [5] **12**, 143. Pogg. Beibl. **1**, 620.
9) Compt. rend. **84**, 285; Pogg. Beibl. **1**, 238.
10) Ch. News **36**, 159.
11) Wien. Ber. **74**, II. 463; Phil. Mag. [5] **4**, 353; Berl. Monatsber. 1876. Mai.
12) Wien. Ber. **74**, II. 477.
13) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 432.
14) Ann. Ch. **184**, 206; Phil. Mag. [5] **3**, 89; 366; Dingl. pol. J. **223**, 195; **225**, 450; 589.

Polarisation; Phosphorescenz; optische Eigenschaften von Krystallen.

J. H. van't Hoff[1]) spricht aus: **die optische Activität** verschwindet in denjenigen Derivaten activer Körper, bei deren Entstehen das, was Er Asymmetrie der Kohlenstoffatome genannt hat, aufhört. Vrf. stellt die hierauf bezüglichen, schon bekannten Thatsachen zusammen und fügt als neue die folgenden hinzu: Die Oxalsäure, durch Oxydation des gewöhnlichen Zuckers oder der Rechtsweinsäure vermittelst Salpetersäure erhalten, in einer Lösung von 3,5 Gr. in 23,5 Gr. Wasser bei einer Länge von 220 Mm. im Wild'schen Apparat, das aus Kohlehydraten vermittelst Schwefelsäure erhaltene Furfurol, auf einer Länge von 100 Mm., die nach Piria durch Gährung aus Asparagin entstandene Bernsteinsäure, in einer Lösung von 2,5 Gr. in 24,5 Gr. Wasser bei einer Länge von 220 Mm., die nach Perkin und Duppa vermittelst PCl^5 und nachherige Zersetzung des Chlorids aus Rechtsweinsäure gebildete Chlormaleïnsäure, in einer Lösung von 3,25 Gr. in 24 Gr. Wasser bei einer Länge von 220 Mm., ergaben keine bestimmbare Drehung.

H. Landoldt[2]) hat seine Untersuchungen über das **specifische Drehungsvermögen** nun ausführlich veröffentlicht.

Br. Radziszewski[3]) hat die **Phosphorescenz** einiger organischer Verbindungen beobachtet und beschrieben. Zu seinen diesbezüglichen Mittheilungen machen E. Chevreul[4]) und T. L. Phipson[5]) Bemerkungen, welche Br. R. beantwortet [6]).

Die **optischen Eigenschaften der Krystalle** sind mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Wir verweisen diesbez. auf folgende Abhandlungen: A. Arzruni[7]), über den Einfluss der Temperatur auf die Brechungsexponenten der natürlichen Sulfate des Bariums, Strontiums und Bleis; E. Mallard[8]), über anomale optische Erscheinungen an Krystallen; P. Desains[9]), über das Drehungsvermögen des Quarzes für die dunkeln Wärmestrahlen; Hagenbach[10]) optische Eigenschaften des Flussspaths (Leuchten

1) Berl. Ber. **10,** 1620.
2) Ann. Ch. **189,** 241; vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 434.
3) Berl. Ber. **10,** 70; 321; Compt. rend. **84,** 305; vrgl. auch diesen Bericht pag. 231.
4) Compt. rend. **84,** 323.
5) Compt. rend. **84,** 539.
6) Compt. rend. **84,** 656.
7) Groth's Z. **1,** 165.
8) Groth's Z. **1,** 309.
9) Compt. rend. **84,** 1056.
10) Arch. sc. ph. nat. [2] **60,** 297.

des Flussspaths durch Erwärmen durch Fluorescenz und durch Phosphorescenz); G. Spezia[1]) über die Farbe des Zirkons.

Ed. Sarasin[2]) hat die **Brechungsindices** des Quarzes für Strahlen verschiedener Wellenlänge bestimmt.

Chemische Wirkung des Lichts.

Carey Lea, über die **Verstärkung der Lichtempfindlichkeit der Silberhaloïde** durch gewisse organische Substanzen[3]); über die photochemische Empfindlichkeit verschiedener Silbersalze[4]).

P. Chastaing[5]) hatte sich die Aufgabe gestellt, den Einfluss des rothen, gelben, grünen und violetten Lichtes auf Oxydations- und Reductionsprocesse zu untersuchen. Da die meisten Versuche Tage- oder Wochenlang dauerten, so liessen sich keine absoluten, wohl aber relative Werthe für die verschiedenen Farben erhalten. Auch konnten desshalb die Versuche nicht im Spectrum, sondern mussten hinter verschiedenfarbigen Gläsern, deren Absorptionsverhältnisse aber mit dem Spectroskop untersucht worden waren, angestellt werden. Dem grünen Licht war stets etwas gelbliches beigemengt. Der absorbirte Sauerstoff wurde entweder volumetrisch bestimmt, indem man in eine cylindrische Glasröhre ein kleines Gefäss mit ebenem Boden, enthaltend die zu untersuchende Substanz, brachte, die in der Glasröhre enthaltene Luft durch Quecksilber abschloss und die Menge des in Folge der Oxydation absorbirten Sauerstoffs durch das Gewicht des in die Röhre eintretenden Quecksilbers bestimmte. In anderen Fällen wurden titirte Lösungen benutzt. Die Versuche erstreckten sich auf folgende 4 Klassen von Verbindungen: 1) Metallische Salze: $Mn(OH)^2$, $Fe(OH)^2$, $FeSO^4$, As in verd. Kalilauge (es bildet sich arsenige Säure), As^2O^3 in verd. Kalilauge (es bildet sich arsensaures Kalium), H^2S in aq, sehr verdünnt, Na^2S, Kaliumpolysulfuret. Besonders im Grün wurden noch untersucht: PbJ^2, HgJ, MnO, $FeSO^4$, HgO (gelb), SO^2. Für Goldchlorid und $K^2Cr^2O^7$, sowie das Gemisch von Cl und H lagen bereits frühere Versuche vor. — 2) Organische Substanzen: Terpentinöl, Citronenöl, Xylen, gewöhnliches Aldehyd, Zimmtaldehyd, Bittermantelöl, Guajacharz, Aethyläther, Phenol, Oele (früher bereits

1) Pogg. Beibl. **1**, 520; vergl. auch diesen Ber. pag. 109.
2) Compt. rend. **85**, 1230.
3) Sill. amer. J. [3] **14**, 96; Pogg. Beibl. **1**, 563.
4) Sill. amer. J. [3] **13**, 369; Pogg. Beibl. **1**, 405.
5) Ann. chim. phys. [5] **11**, 145; Pogg. Beibl. **1**, 517; Naturf. 1877, 334.

von Cloëz untersucht), Laccmus. — 3) Gemische von organischen Substanzen und Salzen: Aether und Eisenchlorid, wässerige alkoholische Lösung von Urannitrat, Ferricyankalium, Jodblei und Stärke. — 4) Fluorescirende Substanzen: Chininsulfat, Laccmus, Curcuma. — Zum Schluss wurde auch noch der Einfluss des Lichtes auf die Bildung einer Reihe von Aethern bestimmt.

Zunächst constatirte der Verfasser am $FeSO^4$, dass die Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf den Vorgang der Oxydation hat und zwar dass diese mit steigender Temperatur zunimmt (längst bekannt. Ref.). Daher wurden später Versuche bei gleichen Temperaturen angestellt. Alle einzelnen Beobachtungen aufzuführen, hat kaum ein Interesse, da sich die numerischen Werthe sehr mit den äusseren Bedingungen, dem Grad der Vertheilung der Substanz etc. ändern. Als Beispiel führen wir nur an, dass beim $FeSO^4$, wenn die Oxydation in der Dunkelheit mit 1 bezeichnet wird, sie im Roth 1,55, im Violett nur 0,39 ist. Als Gesammtresultat ergab sich, dass die Wirkung der Strahlen des Sonnenspectrums auf binäre Verbindungen eine doppelte ist, eine reducirende im Blau und Violet, eine oxydirende in Roth. Durch Beleuchtung mit blauem Licht wird also die der Dunkelheit entsprechende Oxydation verlangsamt, durch die mit rothem dagegen beschleunigt, dabei ist die reducirende Wirkung weit stärker als die oxydirende (dies gilt nur bei der Vertheilung der Intensitäten, wie sie die verschiedenen Strahlen im Sonnenlicht besitzen). Das grüne Licht zeigt eine dem violeten analoge, äusserst schwache Einwirkung. Wir können nun diese chemischen Wirkungen graphisch darstellen, wenn wir als Abscissen die Wellenlängen, als positive Ordinaten die Reductions-, als negative die Oxydationswirkungen annehmen. Die betreffende Curve wird dann an der Grenze zwischen Grün und Gelb in dem sogenannten neutralen Punkt, die Abscissenaxe schneiden. Die Abweichungen der SO^2, des der Cl-H-knallgases und HgJ von den obigen Regeln führt Verf. auf secundäre, chemische Vorgänge zurück. — Bei den organischen Substanzen gelangt Er zu folgenden Resultaten: 1) die auf organische Körper ausgeübte photochemische Wirkung ist eine oxydirende. 2) Ihre Intensität ändert sich je nach dem Körper, doch ist dieselbe, wenn wir die Oxydation in der Dunkelheit = 1 setzen, 2 im Roth, und etwa 3 im Blauviolet. 3) Die Oxydirende Wirkung im Grün ist im Anfang des Processes schwach, nimmt dann zu, um zuletzt grösser zu werden, als die im Roth sich zeigende. — Bei den Gemischen aus organischen Substanzen und Salzen haben wir es mit einer Summenwirkung zu thun, die aber häufig durch auftretende Nebenprodukte verdeckt wird. — Bei der Untersuchung der fluorescirenden Substanzen gestalten sich die Verhältnisse gleichfalls sehr

complicirt. Einige wie die alkoholische Laccmuslösung, verändern sich unter dem Einfluss aller Strahlen gleichmässig, andere dagegen, wie Chininsulfat und Curcuma, nur unter dem Einfluss der die Fluorescenz erregenden; dabei tritt entweder eine moleculare Umlagerung auf, wie beim Chinin, oder aber eine Oxydation, wie beim Curcuma. Es wird also nicht die gesammte lebendige Kraft der absorbirten Fluorescenz erregenden Strahlen als Fluorescenz wieder ausgesandt, sondern ein Theil wird zur Leistung einer chemischen Arbeit verwandt. — Auf die Bildung der Aether hat das Licht einen äusserst geringen Einfluss.

H. W. Vogel[1]) wendet sich gegen die von Chastaing aus seinen Beobachtungen gezogenen Schlüsse. Zunächst bemerkt Er, dass der Chastaing'sche Satz nicht gültig sei für das Cl-H-knallgas, da dieses durch die violeten Strahlen in eine chemische Verbindung verwandelt werde, und man doch nicht mit Chastaing den betreffenden Process als eine Reduction des Chlorgases auffassen könne. Ferner ergeben die Versuche von Vogel selbst, das das ganze Spectrum bis in's Ultrarothe gleichmässig auf Brom-, Chlor- und Jodsilber photographisch wirkt, was einer Reduction entspricht. Arbeitet man mit Chlor-, Brom- oder Jodsilber auf Pyroxylin, so zeigt sich auch keine oxydirende, sondern vielmehr eine reducirende Wirkung im Gelb und Roth. Ferner findet die Zerlegung der Kohlensäure durch die Pflanzen (also eine Reduction) nach den neuesten Versuchen von Timiriazeff[2]) im rothen Lichte an der Stelle der Hauptabsorptionsstreifen der Chlorophylls am kräftigsten statt. Der Thatsache ferner, dass gewisse Strahlen die Wirkung anderer verhindern, die mit Chastaing's Theorie stimmen würde, stellt Vogel andere aus der Silberphotographie entgegen, z. B. dass ultramarin- oder kobaltblaues Papier, das noch weniger von dem angeblich oxydirenden, also die Reduction hindernden, rothen Strahlen enthalten sollte, als weisses, doch weniger kräftiger wirke, als letzteres; dasselbe tritt auch am Krapplack hervor, der sehr viel mehr rothe Strahlen, als das Kobaltpapier reflectirt und doch fast ebenso starke Wirkungen wie das Ultramarin zeigt. Vogel fast dann die bis jetzt bekannten Thatsachen über die Wirkung des Lichtes auf unorganische Körper dahin zusammen, dass Strahlen jeder Gattung sowohl oxydirende als auch reducirende Wirkungen hervorrufen können, je nach der Natur der Körper, von denen sie absorbirt werden. Farbstoffe werden von denjenigen Strahlen am meisten gebleicht (oxydirt), die am stärksten von ihnen absorbirt werden; dies be-

---

1) Berl. Ber. **10,** 1638; Pogg. Beibl. **1,** 681.

2) Compt. rend. **84,** 1236.

stätigen auch Vogel's Versuche an mit Farbstoffen versetztem Bromsilber, das stets an den Stellen des Spectrums am meisten zersetzt wurde, an denen der Absorptionsstreifen des betreffenden Stoffes lag. Ferner führt Vogel aus Chastaing's eignen Versuchen einige an, die dem von Ch. aufgestellten Satz widersprechen, und erwähnt zum Schluss noch des Guajac-harzes, das von Herschel und Walton untersucht worden ist und Resultate ergeben hat, die den nach Chastaing's Satz zu erwartenden gerade entgegengesetzt waren.

Die zerstörende Wirkung des **Lichtes auf Krystalle** ist, besonders an Silbersalzen, schon vielfach beschrieben worden. Sehr interessante Beobachtungen hat C. von Hauer [1]) in dieser Beziehung an Formiaten gemacht. An Krystallen von ameisensaurem Kadmium, die längere Zeit dem grellen Sonnenlichte ausgesetzt waren, hatte letzteres in Folge eines eingeleiteten chemischen Processes eine mechanische Zerklüftung verursacht. Der Vorgang zeigt sich in der Weise, dass sich zahlreiche Splitter von den Krystallen ablösten und mit einer gewissen Gewalt weggeschleudert wurden, wohl in Folge von Gasentwicklungen im Innern der Krystalle. Da letztere sich in hermetisch verschlossenen Gläsern befanden, so konnten jene Gasentwicklungen nur aus durch das Licht eingeleiteten molecularen Bewegungen im Körper der Krystalle resultiren. Grossse Krystalle von ameisensaurem Kupfer-Strontium erhielten unter gleichen Verhältnissen durch Einwirkung des Lichtes schwarze Flecken, und wurden im Verlauf mehrerer Monate vollkommen schwarz und undurchsichtig. Bemerkenswerth ist, dass die Krystalle bei dieser Farbenumwandlung, die sich bis zum innersten Kern der voluminösen Individuen fortpflanzten, weder von ihrem sehr lebhaften Flächenglanz noch von ihrer Consistenz etwas einbüssten. In ganz gleicher Weise wie Kadmiumformiat wurden Krystalle von essigsalpetersaurem Strontium in Folge längerer Einwirkung des Sonnenlichtes zersplittert.

Electricität.

Leclanché [2]) **neue galvanische Säule** (Mangankette); Warren de la Rue und H. W. Müller [3]) Versuche über die disruptive Entladung mit der Chlorsilbersäule.

---

1) Verhandl. d. k. k. geol. Reichsanst. 1877, N. 10, 162; durch Naturf. 1877. 488.

2) Ann. chim. phys. [5] **10**, 420; Monit. scient. [3] **7**, 332.

3) Compt. rend. **85**, 791; Pogg. Beib. **1**, 692.

J. H. Gladstone und A. Tribe[1]) untersuchten die **elektrolytische Leitung** organischer Verbindungen. In ein unten geschlossenes, vertical gestelltes Glasrohr von 5 Mm. Weite waren unten zwei verticale, 1 Mm. von einander abstehende Platindräthe, als Electroden angeschmolzen. Das Rohr wurde mit den Substanzen gefüllt und ein Strom von 10 bis 100 Grove'schen Elementen unter Einschaltung eines Galvonometers hindurchgeleitet. Aethyljodid, bromid, Chloroform, Essigäther, Propylenbromid, Amyl- und Isobutyljodid zeigten nichts. Alkohol leitet schwach; erwärmte sich und leitete dann besser; er bewegt sich ein wenig; an der negativen Electrode schien sich ein wenig Gas zu entwickeln. Ein Gemenge gleicher Volumina Alkohol und Aethyljodid leitete besser; bewegt sich schnell oberhalb der Pole in der Richtung von der negativen zur positiven Electrode, dann an letzterer ab-, an ersterer aufsteigend, wurde braun und gerieth bald unter Zunahme der Leitungsfähigkeit ins Sieden. Gemenge gleicher Volumina von Alkohol mit Aethylbromid, Aethylacetat u. s. w. verhielten sich ähnlich. Der Zusatz der sehr schlecht leitenden Substanzen zum schlecht leitenden Alkohol vermehrt also dessen Leitungsfähigkeit.

Als Resultat einer Untersuchung der **galvanischen Widerstände** von Haloïdverbindungen zieht R. Lenz[2]) folgende Schlüsse: »Schwache Lösungen von Haloïdverbindungen einer Base, mit gleicher Anzahl von Salzmolecülen, haben gleiche galvanische Leitungsfähigkeiten« oder »In aequivalenten schwachen Lösungen aller Haloïdsalze einer Base werden die Theilmolecüle durch gleich grosse Scheidungskräfte und mit gleich grosser Geschwindigkeit an einander vorbeibewegt«. »Die galvanischen Widerstände von Haloïdverbindungen in schwachen Lösungen mit gleicher Anzahl von Molecülen der Salze sind den Aequivalentgewichten der positiven Zonen oder einfachen Multiplen derselben umgekehrt proportional«.

Ueber **Electricitätsleistungsvermögen des Schwefelsilbers** und Löslichkeit desselben in Cyankalium, sowie über die Zersetzung des Schwefelsilbers durch Quecksilber macht A. Skey[3]) eine Mittheilung.

Einfluss des Lichtes auf den **electrischen Leitungswiderstand von Metallen**[4]) und den Einfluss des Lichtes auf die electrische Spannung in Metallen[5]) (R. Börnstein); über den galvanischen Leitungszustand des Selens (L. A. Forssmann[6])); über die Abhängigkeit der electrischen Leitungsfähigkeit des Selens von Wärme

1) R. Soc. Proc. **26**, 2; Pogg. Beibl. **1**, 414.
2) Pogg. Ann. **160**, 425; Mel. ph. ch. **10**, 29.
3) Ch. News **36**, 36.
4) Pogg. Beibl. **1**, 574.
5) Pogg. Beibl. **1**, 577.
6) Pogg. Ann. [2] **2**, 513.

und Licht (W. Siemens[1]); über den Einfluss des Lichtes auf den elektrischen Leitungswiderstand von Metallen (G. Hansemann[2]).

Wenn ein starrer Leiter der Länge nach zwischen die Electroden einer Kette in eine elektrolytische Flüssigkeit während des Actes der Electrolyse gebracht wird, so ist derselbe, nach den Beobachtungen von Tribe[3]) bei genügender Stromstärke ebenso befähigt, chemische Arbeit zu leisten wie die Electroden. A. T. beschreibt einige Versuche um diess zu bestätigen.

Eis ein Electrolyt, W. E. Ayrton und John Perry[4]).

Die **Spannungsreihe der Metalle** in Cyankaliumlösung ist nach W. Skey[5]): +Zink, Kupfer, Zinn, Silber, Gold, Blei, Quecksilber, Antimon, Arsen, Platin, Kohle —, also nahe dieselbe, wie sie schon anno 1845 von Poggendorff aufgestellt wurde [Wiedemann, Galvanismus. (2. Aufl.) 1, § 39]. Die Schwefelmetalle sind alle negativer als die ganze Reihe. In Folge der Stellung des Goldes und Silbers fällt letzteres das Gold, indess äusserst langsam, und beide fällen Quecksilber aus seinen Lösungen.

A. Thenard[6]) hat Versuche über die aus Kupfersulfatlösung durch Electricität abgeschiedene Kupfermenge angestellt, je nachdem der Strom ein oder mehrere Bäder hintereinander durchläuft, also geringeren oder grösseren Widerstand findet. Als Electricitätsquelle diente eine elektromagnetische Maschine; die Bäder enthielten eine stark angesäuerte Lösung von Kupfervitriol, in welche drei parallele Kupferplatten tauchten, die beiden äusseren als Anoden und die mittlere als Kathode dienend. Je grösser die Anzahl Bäder ist, welche der Strom hintereinander durchläuft, um so grösser ist die Totalmenge des abgeschiedenen Kupfers, obgleich jede Kathode einzeln betrachtet um so weniger Kupfer aufnimmt. Werden andererseits alle Anoden und alle Kathoden mit einander vereinigt (der Oberfläche nach) so bleibt die Totalmenge des Kupfers constant, welches auch die Anzahl der Bäder sein mag.

P. Truchot[7]) liess durch eine Anzahl flüssiger organischer Verbindungen während er sie zum Sieden erhitzte Inductionsfunken überspringen. In allen Fällen bestanden die dabei entstehenden Gase aus H, CH^4, C^2H^4, C^2H^2 und wahrscheinlich C^2H^6. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe liefern gleichzeitig geringe Mengen Kohlenstoff, aromatische Kohlenwasserstoffe dagegen beträchtliche

1) Pogg. Ann. [2] **2,** 512.
2) Pogg. Ann. [2] **2,** 550.
3) R. Soc. Proc. **26,** 222; Pogg. Beibl. **1,** 354; Naturf. 1877; 390.
4) Ch. News **35,** 229; Phil. Mag. [5] **4,** 114; Pogg. Beibl. **1,** 420.
5) Ch. News **35,** 224; Pogg. Beibl. **1,** 419.
6) Compt. rend. **84,** 706; Berl. Ber. **10,** 898.
7) Compt. rend. **84,** 714; Berl. Ber. **10,** 900.

Mengen Kohle; sauerstoffhaltige Körper wie Alkohol, Aether, Aldehyd scheiden keine Kohle ab, entwickeln aber ausser den genannten Gasen reines Kohlenoxyd.

W. Beetz [1]) hat den electrochemischen Vorgang an einer **Aluminiumanode** studirt.

Eine Anzahl Abhandlungen Berthelot's enthält die Beschreibung von Versuchen über den Einfluss der Electricität auf verschiedene chemische Vorgänge: **Chemische Wirkung der dunklen elektrischen Entladung** (Absorption des freien und reinen Stickstoffs durch organische Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur [2]); Absorption des freien Stickstoffs durch die Pflanzen unter dem Einfluss der atmosphärischen Electricität [3]); über die Nothwendigkeit eines fortgesetzten und methodischen Studiums des electrischen Zustandes der Atmosphäre, mit Rücksicht auf die chemische Reaction der organischen Stoffe [4]); Absorption freien Wasserstoffs unter dem Einfluss der dunklen electrischen Entladung [5]); über die Bildung und Zersetzung binärer Verbindungen durch die dunkle Entladung [6]); Apparate um Gase der dunklen Entladung auszusetzen [7])). Verbindet sich Ozon mit freiem Stickstoff in Gegenwart von Alkali unter Bildung von Nitriten oder Nitraten? [8]); über die Reaction von Ozon auf Wasser [9]); neue Untersuchungen über die durch dunkle Entladung hervorgebrachten chemischen Reactionen [10]); Bindung des Stickstoffs durch organische Materien und Bildung von Ozon unter dem Einfluss dunkler Entladung [11]); Apparat um eine begrenzte Menge Gas der dunklen Entladung auszusetzen [12]); Apparat um den eletrischen Funken durch Gase schlagen zu lassen [13]).

Ueber **capillar-electrische Erscheinungen** berichten P. Higgs [14]) und Becquerel [15]).

Ueber das **magnetische Verhalten** des Nickels und Kobalts (W. Hankel [16])).

---

1) Pogg. Ann. [2] **2**, 94.
2) Ann. chim. phys. [5] **10**, 51; vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 21; 437.
3) Ann. chim. phys. [5] **10**, 55.
4) Ann. chim. phys. [5] **10**, 63.
5) Ann. chim. phys, [5] **10**, 66.
6) Ann. chim. phys. [5] **10**, 69.
7) Ann. chim. phys. [5] **10**, 75.
8) Ann. chim. phys. [5] **12**, 440.
9) Ann. chim. phys. [5] **12**, 445.
10) Ann. chim. phys. [5] **12**, 446; Bull. soc. chim. **28**, 482.
11) Ann. chim. phys. [5] **12**, 453; Bull. soc. chim. **28**, 486; Compt. rend. **85**, 178.
12) Ann. chim. phys. [5] **12**, 463.
13) Ann. chim. phys. (5] **12**, 467.
14) Dingl. pol. J. **223**, 69.
15) Compt. rend. **84**, 145; **85**, 169.
16) Pogg. Ann. [2] **1**, 285.

Apparate und Vorlesungsversuche.

J. W. Swan, Hartglas (Ch. News **36,** 95),

R. Ulbricht, Glasgewichte (Berl. Ber. **10,** 129).

K. Zulkowsky, Filtrirapparat für präparative Arbeiten (Dingl. pol. J. **225,** 162).

Hamper, Siedetrichter (Z. anal. Ch. **16,** 225; Pogg. Ann. **158,** 618).

F. Frerichs, neuer Filtrirapparat (Ann. Ch. **185,** 193).

W. Leube, Verwendung der comprimirten Luft zur Filtration von Flüssigkeiten (Z. anal. Ch. **16,** 92).

Carl Holthof, Saugvorrichtung zum Schnellfiltriren (Z. anal. Ch. **16,** 192).

J. W. Swan, eine Wasserstrahlluftpumpe (Ch. News **36,** 95).

E. Rennard, neue Wasserluftpumpe (Ph. Z. Russl. **16,** 673).

Charles H. Gimingham, neue Form der Sprengel'schen Pumpe (R. Soc. Proc. **25,** 396; Dingl. pol. J. **224,** 308; Pogg. Beibl. **1,** 175).

Nicolae Teclu, Dampfstrahlluftpumpe (Z. anal. Ch. **16,** 55).

Bulk, Saug- und Druckluftpumpe (Dingl. pol. J. **225,** 81).

G. Hüfner, Bequeme Form der Sprengel'schen Pumpe (Pogg. Ann. [2] **1,** 629).

R. Muencke, Klemmvorrichtungen für chem. Laboratorien (Dingl. pol. J. **225,** 387).

F. Sestini, Tragbarer Apparat für die volumetrische Analyse (Gaz. ch. it. **7,** 225).

P. Casamajor, Neue Bürette (Monit. scient. [3] **7,** 865).

F. J. P. van Calker, Bosch's Bürettenhalter, Filtrirgestelle, Klemmen ohne Metall und Schrauben (Dingl. pol. J. **225,** 84).

Roswell Parish, Wage zur Bestimmung des spec. Gewichtes (Z. anal. Ch. **16,** 224; Sill. amer. J. [3] **10,** 352).

James Taylor, einfacher Apparat zur Bestimmung des spec. Gew. der Flüssigkeiten (Ch. News **36,** 168).

F. Frerichs, Apparat zur Bestimmung des spec. Gewichts (Ann. Ch. **185,** 204).

F. Frerichs, Apparat für Bestimmung der Dampfdichte (Ann. Ch. **185,** 199).

M. M. Pattison Muir und S. Suguira, Modification des Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsapparats (Ch. Soc. J. 1877 Aug.).

Salleron, Alkoholometer (Arch. Pharm. [3] **10,** 549).

Fleischer, graduirte Aräometer nach spec. Gewicht als Ersatz der allgemeinen Aräometer (Arch. Pharm. [3] **10,** 549). E. Hirsch, über Aräometer (Arch. Pharm. [13] **11,** 16); Berthelot, Coulier und d'Almeida, die Verification des Baumé'schen Aräometers (Arch. Pharm. [4] **11,** 429).

C. Schneider, Normal-Aräometer (Arch. Pharm. [3] **10,** 38).

H. Werner, dessgleichen (Arch. Pharm. [3] **10,** 137; C. Westphal, dessgleichen (Arch. Pharm. [3] **10,** 332); E. Reichardt, Bemerkung hierzu (Arch. Pharm. [3] **10,** 338).

P. Casamajor, Correction der Aräometer mit Rücksicht auf Temperaturschwankungen (Monit. scient. [3] **7,** 862).

Robert Muencke, Gaslampe für kohlenwasserstoffreiche Leuchtgase, Fettgas, Oelgas etc. (Ding. pol. J. **225,** 83).

Robert Muencke, Gas- und Gebläselampen mit erwärmter Luft und Doppelaspirator (Berl. Ber. **10,** 538; Dingl. pol. J. **224,** 617; Z. anal. Ch. **16,** 225).

W. Hempel, über einen Gasofen als Ersatz des Gebläses bei analytischen Operationen (Z. anal. Ch. **16,** 454).

R. Muencke, Verbrennungsofen für Elementaranalyse (Z. anal. Ch. **16,** 94; Jahresb. f. r. Ch. 1876, 442).

A. C. Thomsen, Gaserzeuger in Verbindung mit dem Löthrohr (Ch. News **36,** 97).

C. O. Cech, Digestionsofen, Apparat zum Erhitzen von Substanzen in zugeschmolzenen Glasröhren unter erhöhtem Druck für analytische und synthetische Operationen (Z. anal. Ch. **16.** 320).

F. Capitaine, continuirlicher Schmelzofen für chemische und metallurgische Zwecke (Dingl. pol. J. **224,** 295).

Plattner's Probirofen (Z. anal. Ch. **16,** 341).

Ferd. Fischer[1]) bespricht in einer längeren Abhandlung die bekannten Methoden der Temperaturbestimmung.

R. Anschütz und G. Schultz, Apparat zu Bestimmung hochliegender Schmelzpunkte (Berl. Ber. **10,** 1800).

G. Vulpius, rasche Abdunstung ätherischer Auszüge bei gewöhnlicher Temperatur (Z. anal. Ch. **16,** 222).

F. Jean, Verdampfungsapparat (Monit. scient. [3] **7,** 766).

---

1) Dingl. pol. J. **225,** 272; 463; C.Bl. 1877, 760.

Siemens, Apparat zur continuirlichen Destillation (Arch. Pharm. [3] **10,** 187).

E. Drechsel, Extractionsapparat und Scheidetrichter (J. pr. Ch. [2] **15,** 350).

A. Müller, Apparat zur Bodenanalyse (Z. anal. Ch. **16,** 83).

S. W. Johnson, Apparat zur Fettausziehung (Sillim Amer. Journ. **13,** 196).

R. Popper, quantitative Bestimmung von Niederschlägen ohne Auswaschen und Trocknen derselben (Z. anal. Ch. **16,** 157).

S. T. Pruen und G. Jones, Modification des Scheibler'schen Apparats zur Kohlensäurebestimmung (Ch. Soc. J. 1877 July).

H. Seidler, Benutzung der Gasometer (Z. anal. Ch. **16,** 198).

C. Bohn, Herstellung eines luftfreien Barometers ohne Auskochen (Pogg. Ann. **160,** 113).

A. Wagner, Apparat zur Bestimmung des spec. Gew. der Gase, speciell des Leuchtgases (Z. anal. Ch. **16,** 76).

Nicolae Teclu, Stromregulator für Gas (Pogg. Ann. **160,** 219; Z. anal. Ch. **16,** 53).

Maumené, Gashydrometer (Compt. rend. **84,** 1104).

H. Wild, neuer Heberbarometer (Mel. ph. ch. **9,** 363).

L. Cailletet, Manometer zur Messung hohen Drucks (Compt. rend. **84,** 82; Pogg. Beibl. **1,** 180).

H. Laspeyres, Luftpumpenverschluss gegen Wasserdampf (Pogg. Ann. [2] **2,** 478).

Thomas M. Morgan, neue Form eines Apparates für Gasanalyse (Ch. News **35,** 207).

M. Rosenfeld, Sicherheitsvorrichtung für Wasserstoffentwicklungsapparate (Pogg. Ann. **159,** 335).

M. Süss, einfacher Gasentwicklungsapparat (Z. anal. Ch. **16,** 457).

F. Soxhlet, ein neues Zersetzungsgefäss zum Knop'schen Azotometer (Z. anal. Ch. **16,** 81).

A. Dupré, Harnstoffbest.-Apparat mit NaBrO (Ch. Soc. J. 1877 Mai); Maxwell Simpson und C. O. Keeffe, dessgleichen (Ch. Soc. J. 1877 Mai).

Oscar Loew, Schüttelapparat zu Oxydationen mit Sauerstoffgas (J. pr. Ch. [2] **15,** 327).

A. Schnacke, das Wasserlein'sche Saccharimeter (Z. anal. Ch. **16,** 222).

L. Laurent, Neues Saccharimeter (Dingl. pol. J. **223,** 608); Thoré, dessgleichen (Pogg. Beibl. **1,** 471).

P. Townsend Auston, die Untersuchung der Krystalle mit dem Mikroskop (Ch. News **36,** 49).

Hermann Kämmerer, Die directe Verbrennung als Vorlesungsexperiment (Berl. Ber. **10**, 1684).

J. Piccard, Vorlesungsversuch über die Synthese des Wassers (Berl. Ber. **10**, 180).

Fried. Gramp, die Verbrennung des Zinks und des Cadmiums als Vorlesungsversuche (Berl. Ber. **10**, 1684).

E. J. Hallock, Der Ammoniaksodaprocess als Vorlesungsversuch (Berl. Ber. **10**, 1955).

G. A. Basarow, Vorlesungsversuch über Torpedos (Berl. Ber. **10**, 25).

Autorenregister.

Sachregister.

Vorbemerkung: Bei Benützung bittet man zu beachten, dass im Allgemeinen angeführt sind:

Salze anorganischer Oxyde bei der Säure, z. B. salpeters. Silber.
" organischer Basen " " Base, z. B. Anilin, salzs.
Aether der Alkyle mit anorganischer Säure beim Allyl, z. B. Aethylnitrit.
" " " mit organischer " bei der Säure, z. B. essigs. Aethyl.
" " Alkylene etc. stets beim Alkylen etc., z. B. Aethylendiacetat, Glycerylacetomonochlorhydrin.
Bromide, Chloride, Jodide der Metalle beim Metall, z. B. Baryumchlorid.
" , " " der organischen Radicale bei Chlor etc., z. B. Chloräthan, Dichloräthan.
Cyanide, Sulfocyanide stets bei Cyan etc., z. B. Cyanammonium, Schwefelcyanäthyl.
Monochlor-, Monobrom- etc. vgl. auch Chlor-, Brom-.

